KRISTALLCHEMISCHE GESETZMÄSSIGKEITEN BEIM FREMDSTOFFEINBAU IN CRISTOBALITE UND TRIDYMITE GEBRAUCHTER SILIKASTEINE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Geowissenschaften
an der RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

vorgelegt von
Ulrike Seifert-Kraus
geb. in Kirchen/Sieg

BOCHUM 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0012

KRISTALLCHEMISCHE GESETZMÄSSIGKEITEN BEIM FREMDSTOFFEINBAU IN CRISTOBALITE UND TRIDYMITE GEBRAUCHTER SILIKASTEINE

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Geowissenschaften
an der RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

vorgelegt von
Ulrike Seifert-Kraus
geb. in Kirchen/Sieg

BOCHUM 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Versicherung

Die pauschalchemische Bestandsaufnahme, die röntgendiffraktometrischen Phasenbestimmungen, die Probenzerteilung und die Präparation von Anschliffen wurden von Mitarbeitern des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie in Bonn durchgeführt.

Die Probennahme und die Präparation von Dünnschliffen führten Mitarbeiter des kristallographischen Institutes der Ruhr-Universität in Bochum aus.

Alle mikrochemischen Daten, Fehlerbetrachtungen, Auswertungen und Darstellungen der Analysenergebnisse wurden von mir selbständig erarbeitet. Das gleiche gilt für die mikroskopischen Untersuchungen und selbstverständlich für die schriftliche Fassung der vorliegenden Arbeit.

Eggenstein, April 1982

Vorwort

Die Grundlagen zu dieser Arbeit entstanden während meiner zeitlich befristeten zweijährigen Mitarbeit am Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie in Bonn. Die Arbeit stand im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten Forschungsprojektes. Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mit Ihrer Finanzierung meine zweijährige Mitarbeit ermöglichte.

Die endgültige Ausarbeitung zu einer Dissertation konnte erst nach meinem Ausscheiden aus dem Forschungsinstitut abgeschlossen werden. Die finanziellen Grundlagen hierzu verdanke ich meiner Familie.

Das Forschungsvorhaben intensivierte eine Zusammenarbeit des kristallographischen Institutes der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Professor Dr.O.W.Flörke und dem Forschungsinstitut unter der Leitung von Professor Dr.-Ing. A.Majdic. Bei Herrn Professor Dr.O.W.Flörke und Dr.H.Schneider als Vertreter des Forschungsinstitutes möchte ich mich bedanken für das Interesse am Fortgang der Arbeit, für Diskussionen, aus denen sich neue Überlegungen entwickelten, für das Korrekturlesen und für die Annahme der Arbeit als Dissertation an der Ruhr-Universität.

Einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit leistete Herr Direktor Dördelmann von der Flachglas AG Delog-Detag in Witten. Er ermöglichte 1979 die Entnahme des Probenmaterials durch Mitarbeiter des kristallographischen Institutes der Bochumer Universität, und erst in jüngerer Zeit gab er mir umfassende Auskünfte über Einzelheiten des Glaswannenbetriebes.

Dem Forschungsinstitut und seinen Mitarbeitern gilt mein Dank für die Bereitstellung von Geräten, Arbeitszeit der Mitarbeiter des chemischen und mineralogischen Labors,

Zeitaufwendungen bei Einführung in die Mikrosondenanalytik, Einräumung von Meßzeiten und die Bereitstellung von Literatur. Den Mitarbeitern, die direkt mit mir zusammengearbeitet haben, möchte ich herzlich für das angenehme Arbeitsklima danken. Es sind insbesondere zu nennen:
Frau C. Buttgereit, Frau I.Jung, Frau J.Petermann, Herr K. Reschowski, Herr Dr.H. Schneider, Frau A. Schmitz, Frau H. Schmitz und Herr Dr.K. Wohlleben.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn D.Dettmar, Präparator der Ruhr-Universität Bochum, für das Anfertigen von Dünnschliffen bedanken und bei Herrn Dr.G.Oelschlegel, Akademischer Rat des kristallographischen Institutes der Ruhr-Universität, für die Bereitschaft, jederzeit hilfreich den Fortgang der Arbeit zu fördern.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Merkmale ungebrauchter Silikasteine . . .	1
1.1.1	Handelsanteil	1
1.1.2	Chemische Qualitätsforderung	1
1.1.3	Herstellung	2
1.1.4	Gefüge und Phasenverband	2
1.2	Merkmale gebrauchter Steine	4
1.2.1	Zonares Gefüge	4
1.2.2	Veränderter Chemismus	4
1.2.3	Veränderter Phasenbestand	5
2.	Problemstellung	7
3.	Herkunft, Einsatzbedingungen und Format der untersuchten Steine	9
3.1	Einsatzort	9
3.2	Ofenrauchatmosphäre	10
3.3	Temperaturverteilung in den Steinen . . .	12
3.4	Steinformat	14
4.	Probenvorbereitung und Analysenmethoden .	19
4.1	Probenvorbereitung	19
4.2	Untersuchungsmethoden	20
4.2.1	Mikroskopie	20
4.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	20
4.2.3	Röntgenfluoreszenzanalyse	21
4.2.4	Elektronenstrahlmikrosonde	22
4.2.4.1	Methode	22
4.2.4.2	Nachweisgrenzen	23

4.2.4.3	Eichung	23
4.2.4.4	Fehler der Eichung	23
4.2.4.5	Fehler der Analysen	26
4.2.4.6	Gerätebeschreibung	27
4.2.4.6.1	Gerätetyp	27
4.2.4.6.2	Elektronenbombe	27
4.2.4.6.3	Probenkammer	27
4.2.4.6.4	Abbildungen der Probenoberflächen	28
4.2.4.6.5	Spektrometereinheit	28
4.2.4.7	Festlegung der Meßbedingungen und Messung	29
4.2.4.8	Festlegung der Meßbereiche	32
4.2.4.9	Abschätzung eines Gefügeeinflusses auf die Meßdaten	32
5.	Untersuchungsergebnisse	34
5.1	Makroskopische Beschreibung des Probenmaterials	34
5.2	Pauschalchemismus	42
5.3	Phasenverband und Gefüge	51
5.3.1	Cristobalitzone	51
5.3.2	Tridymitzone	53
5.3.3	Unveränderter Steinteil	56
5.4	Mikrochemismus	60
5.4.1	Kristalline SiO_2-Modifikationen	60
5.4.1.1	Cristobalitzone	60
5.4.1.2	Tridymitzone	60
5.4.1.3	Unveränderter Steinteil	62
5.4.2	Glasphase	69

6. Diskussion der Daten - Ableitung der kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten 82

6.1 Einfache Zusammenhänge 82

6.1.1 Einbaugrößen untereinander 82

6.1.2 Einbaugrößen und Temperatur 84

6.1.3 Einbaugrößen und Fremdstoffangebot 85

6.2 Multiple Zusammenhänge 89

6.2.1 Verknüpfungsfunktion - Nernstsches Verteilungsgesetz 89

6.2.2 Verteilungsquotient und Temperatur 91

6.2.3 Verteilungsquotienten untereinander 93

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse 98

7. Zusammenfassung 99

8. Literaturverzeichnis 102

1. Einleitung

1.1 Merkmale ungebrauchter Silikasteine

1.1.1 Handelsanteil

Unter den unterschiedlichen Materialgruppen der feuerfesten Erzeugnisse hat sich der Handelsanteil von Silikasteinen bei ungefähr 4 % eingependelt (Statistik des Verbandes der Feuerfest-Industrie, 1981). Bezieher waren 1980 im wesentlichen Eisen-Hütten (25 %), Kokereien und die Gasindustrie (45 %) und die Glasindustrie (22 %).

1.1.2 Chemische Qualitätsforderung

Entsprechend ihrem breit gefächerten Einsatzgebiet werden zahlreiche unterschiedliche Silikaqualitäten angeboten. Allen Steinqualitäten gemeinsam ist die Erfüllung der international aufgestellten chemischen Forderung (ISO 1109-1975), daß die Steine mindestens 93 Gew.-% SiO_2 enthalten. Üblicherweise liegt ihr Gehalt bei 95 Gew.-% (VERWORNER & BERNDT, 1978). Als wesentliche Nebengemengteile, deren Einfluß auf die feuerfesten Eigenschaften bekannt sind, werden TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO und Alkalien angegeben (HARDERS & KIENOW, 1960). Grenzwerte für die Nebengemengteile besitzen keine allgemeine Gültigkeit. Je nach Hersteller und Steinsorte können deren Anteile schwanken. Dominierend ist unter den Anteilen der CaO-Gehalt, der als Kalkmilch der Rohmischung der Steine zugeschlagen wird. Die Angaben der Zuschlagshöhe schwanken zwischen 1,5 und 3,5 Gew.% je nach Steinsorte (HARDERS & KIENOW). Speziell für die Verwendung in Glasschmelzanlagen fordert FOULON (1968) eine Zuschlagsbegrenzung von 2 Gew.-%. Bei sonst recht unterschiedlichen Eigenschaftswerten sind die Glaswannenqualitäten durch geringe Gehalte von Al_2O_3 und Alkalien ausgezeichnet (VERWORNER & BERNDT).

1.1.3 Herstellung

Die traditionellen Rohstoffe der Silikasteine sind Fels- und Zementquarzite, Bezeichnungen, die auf genetischen Merkmalen beruhen. Während Felsquarzite durch Verfestigung unter hohen Drucken entstanden sind, verdanken Zementquarzite ihre Verfestigung allein der Ausscheidung kolloidal gelöster Kieselsäure, im Milieu, wie es für Verwitterungslagerstätten angegeben wird (z.B. CORRENS, 1968, S.222ff). Die Rohmaterialien werden nach dem Abbau im Steinbruchbetrieb gereinigt und in Backenbrechern zerkleinert (Korngröße zwischen 3 und 5 cm). Nach einer anschließenden Feinmahlung wird das Mahlgut in seine verschiedenen Korngrößen klassiert. Die klassierten Rohstoffe werden unter Zusatz von Bindemitteln gut gemischt. Nach FRERICH & HINZ (1954) liegt das Optimum der physikalischen Eigenschaften bei Steinen, die aus Mischungen bestehen von:

10 bis 25 %	Grobkorn	(3 bis 5 mm)
15 bis 28 %	Mittelkorn	(1 bis 3 mm)
55 bis 65 &	Feinkorn	(≤ 1 mm)

Als Bindemittel werden Sulfitablauge und Kalkmilch verwendet. Nach Formgebung der Steine durch Pressen und anschließendem Trocknen werden die Steinrohlinge bei Temperaturen zwischen 1400 und 1500°C vorgebrannt.

1.1.4 Gefüge und Phasenverband

Während des Vorbrandes entstehen durch die Umwandlung der Quarze in wechselnden Anteilen Cristobalit und Tridymit. In welchem Umfang der Quarzgehalt abgebaut wird, hängt von der Art der verwendeten Rohmaterialien, den Korngrößen sowie der Dauer und Höhe des Vorbrandes ab. Seitens der Verbraucher besteht die Forderung, daß die Steine einer Charge und Lieferung gleichmäßig umgewandelt sind. Als Einschätzung des Brennzustandes wird der Restquarzgehalt

ermittelt. Ein für die Glasindustrie guter Silikastein sollte weniger als 10 bis 15 Gew.-% Restquarz enthalten (VERWORNER & BERNDT). Weiterhin liegen 10 bis 35 Gew.-% Tridymit und 20 bis 60 Gew.-% Cristobalit vor. Der Umwandlungsgrad muß gleichmäßig und groß sein, weil ein Nachwachsen der Steine unter Betriebsbedingungen als Folge der Modifikationswechsel in vertretbaren Grenzen bleiben muß. Ein einheitlicher Brennzustand eines aus Silika bestehenden Bauteils garantiert gleichmäßige Wärmedehnung. Damit verbunden ist eine entsprechende Volumenstabilität und gleichmäßige Festigkeit.

Der Grobkornanteil der Steine wandelt sich während des Brandes langsamer um als das Feinkorn. Restquarze können daher fast nur im Grobkorn beobachtet werden. Sie sind von Sprüngen durchzogen und zeigen undulöse Auslöschung im polarisierten Licht bei mikroskopischer Beobachtung. Die Quarzkörner sind von einer mikroskopisch nicht auflösbaren Reaktionszone umgeben. Diese liegt auch unterhalb der röntgenographischen Auflösungsgrenze. Nach FREUND (1965) kann der röntgenamorphe Anteil mit 20 bis 40 % am Aufbau der Steine beteiligt sein. Vorwiegend soll er aus Cristobalit bestehen. Nach FLÖRKE (1957) können diese Bereiche auch aus stark fehlgeordnetem Tridymit bestehen, der unter dem Einfluß der im Bindemittel vorhandenen Fremdsubstanz ohne Beteiligung von Schmelzphase entstanden ist.

Tridymitkristalle finden sich im ungebrauchten Stein vorwiegend im durchreagierten Feinkorn, meist vergesellschaftet mit Kalksilikatphasen. Ihr Erscheinungsbild im Dünnschliff sind leistige oder auch keilförmige (speerspitzenartige) Zwillingsquerschnitte.

Neben den SiO_2-Modifikationen enthalten die vorgebrannten Steine Kalksilikatphasen. Diese sind durch Reaktion im festen oder flüssigen Zustand zwischen dem zugesetzten Kalk und der Kieselsäure entstanden (FREUND). Mikroskopisch sind die

Kalksilikatphasen als winzige Schuppen mit bunten Interferenzfarben zu erkennen.

Das Vorhandensein von Glasphase in ungebrauchten Steinen wird von FLÖRKE (1957, S.3) bezweifelt:

"Selbst wenn Teile des Feinmehls geschmolzen sind und später glasförmig erstarrt sind, müßten sie beim Abkühlen infolge hoher Kristallisationsgeschwindigkeit entglast werden."

Andere Autoren geben Glasgehalte an von 2 bis 8 Gew.-% (WECHT, 1961), 4 bis 6 Gew.-% (RIGBY et al., 1946) und 4 bis 10 Gew.-% (KONOPICKY et al., 1961 b).

1.2 Merkmale gebrauchter Steine

1.2.1 Zonares Gefüge

Entsprechend ihrer Verwendung als Ofenauskleidung baut sich in den Steinen unter Betriebsbedingungen ein Temperaturgefälle auf. Längs dieses Gefälles treten Verschiebungen im Chemismus ein und Veränderungen von Phasenbestand und Gefüge. Es können kontinuierliche chemische Veränderungen von diskontinuierlichen Veränderungen im Phasenbestand und der Färbung einzelner Steinbereiche unterschieden werden. Sie führen zu einem makroskopisch erkennbaren zonaren Gefüge.

1.2.2 Veränderter Chemismus

Die chemischen Veränderungen werden hervorgerufen durch die Bildung von Teilschmelzen, die längs des Temperaturgefälles in den Stein hineinwandern. Als Wanderungswege werden Porenräume benutzt, die sich während des Vorbrandes gebildet haben. Als Transportursache werden kapillaraktive Kräfte angenommen (BARTSCH, 1959; HARDERS & KIENOW, 1960;

KONOPICKY & STEINHOFF, 1968). Daneben sind auch Diffusionsvorgänge beteiligt.

Bei konstanter Einsatztemperatur wird die Bildung von Teilschmelzen durch den Gehalt an Flußmitteln (TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O) gesteuert. Dieser ist durch die Herstellungsbedingungen größtenteils festgelegt. Durch die Wanderung der Teilschmelzen wird die heiße Seite der Steine flußmittelärmer. Ohne Zufuhr von Flußmitteln unter Betriebsbedingungen erhöht sich die Schmelztemperatur und damit die Feuerfestigkeit der Steinfront. Wird ein zusätzlicher Anteil an Flußmitteln den Steinen zugeführt, kann der Schmelzanteil soweit erhöht werden, daß die Steine abschmelzen. In kälteren Bereichen der Steine findet eine Anreicherung der Flußmittel statt. Die Eindringtiefe der Schmelzen in das Steininnere ist begrenzt. Ihr entgegen wirken die mit fallender Temperatur wachsende Viskosität ($\ln \eta \simeq 1/T$) und das Unterschreiten der Liquidustemperatur einer bestimmten Schmelzzusammensetzung.

1.2.3 Veränderter Phasenbestand

Parallel zum Eindringen der Schmelze in das Steininnere erfolgt eine Um- und Sammelkristallisation der SiO_2-Modifikationen. Je nach Einsatzbedingungen können sich in den Steinen mineralogisch scharf abgegrenzte Zonen mit unterschiedlichem Phasenverband ausbilden. Unterschieden wird im Hochtemperaturbereich eine Cristobalit- von einer Tridymitzone. Die Bezeichnung richtet sich dabei nach der kristallinen Hauptkomponente. Als Grenzflächentemperatur wird seit FENNERs Untersuchungen (1913) am Einstoffsystem SiO_2 1470°C angenommen. Dabei entspricht der Steinbereich, der Temperaturen oberhalb 1470°C ausgesetzt war, der Cristobalitzone. In ihr ist als kristalline Phase nur Cristobalit stabil. SUZUKI & ARAHORI (1981)fanden, daß die Inversionstemperatur Cristobalit in Tridymit in Silikasteinen durch Zusatz von Al_2O_3 unter

1400°C erniedrigt werden kann. Ein gleichzeitiges Ansteigen des CaO-Anteiles puffert die erniedrigende Wirkung des Al_2O_3-Gehaltes ab (s. Kap.3.3). Im Anschluß an die Cristobalitzone bildet sich in den Steinen eine Tridymitzone aus. In ihr ist Tridymit die wesentliche kristalline Komponente. Die Tridymitzone geht mit sinkender Temperaturbeanspruchung in Steinbereiche über, die makroskopisch und mikroskopisch einem ungebrauchten Silikastein gleichen. Obwohl auch in ihm Tridymit am Phasenaufbau beteiligt ist, wird der unveränderte Steinteil nicht mehr zur Tridymitzone gerechnet. Die Abgrenzung ist makroskopisch nicht so scharf ausgebildet wie die Grenze zur Cristobalitzone. BARTSCH (1959) legt die Grenze in den Steinbereich, in dem mikroskopisch Gefügemerkmale ungebrauchter Silikasteine zu erkennen sind.

2. Problemstellung

Über das Betriebsverhalten von Silikasteinen liegen umfangreiche Untersuchungen vor (s.a. HARDERS & KIENOW, 1960). Für den Einsatz in Glasschmelzanlagen sind die gewonnenen Erkenntnisse von KONOPICKY & STEINHOFF (1968) zusammengefaßt worden. Mit dieser Arbeit fanden die Untersuchungen an diesen Steintypen zunächst einen Abschluß. Begründet liegt dies in der abnehmenden industriellen Bedeutung von Silikasteinen, die wiederum in der gegenüber basischen Feuerfestprodukten niedrigen Temperatureinsatzgrenze von 1650°C ihre Ursache hat (VERWORNER & BERNDT).

Erst in jüngster Zeit sind von SCHNEIDER et al. (1980),SUENAGA et al. (1980) und SUZUKI & ARAHORI (1981) neue Untersuchungsergebnisse vorgelegt worden. SUENAGA et al. stellen eine Neubearbeitung des Verschleißverhaltens eines Glaswannensteines vor. Die Arbeit von SUZUKI & ARAHORI befaßt sich mit dem Einfluß des Al_2O_3-Gehaltes auf die Umwandlungstemperatur von Cristobalit zu Tridymit in Silikasteinen. Die Untersuchungen von SCHNEIDER et al. zielen auf die Klärung kristallchemischer Probleme. Sie knüpfen damit an Untersuchungen von PATZAK & KONOPICKY (1962), die die Einbaufähigkeit von Fremdionen in die Tridymitstruktur klären sollten. Als Probenmaterial verwendeten sie Silikasteine verschiedener Einsatzbereiche. Während die Messungen von PATZAK & KONOPICKY für Glaswannensteine und Koksofensteine Fremdionengehalte zwischen 0,5 Gew.-% und 1,5 Gew.-% ergaben, liegen die Werte von SCHNEIDER et al. für Tridymite eines Borglaswannensteines zwischen 0,5 Gew.-% am heißen und 0,8 Gew.-% am kalten Ende des Steines. Als wesentliche Gemengteile finden sie Titan, Aluminium und Natrium. PATZAK & KONOPICKY geben als Verunreinigungen neben Natrium und Kalium, Calcium, Aluminium, Eisen und Titan an.

Diese Daten sind aufgrund unterschiedlicher Nachweismethoden nur bedingt vergleichbar. PATZAK & KONOPICKY bestimmten die Einbaukonzentrationen naßchemisch nach Digerieren der Silika-

proben mit Fluorborsäure und Phosphorsäure, ein Verfahren, das zum Herauslösen von Glasphase Verwendung findet. In den ausgelaugten Rückständen wurden noch Fremdbeimengungen nachgewiesen. PATZAK & KONOPICKY gingen davon aus, daß dieser Fremdgehalt in die Tridymitstruktur eingebaut war (PATZAK & KONOPICKY, 1962, S.173):

"Nach der Flußborsäurebehandlung waren noch 1,54 Gew.-% Fremdbeimengungen im Gitter vorhanden ... während nach 9 stündiger H_3PO_4-Behandlung noch 0,43 Gew.-% Fremdionen im Tridymit vorlagen ... ."

Bei der Methode von PATZAK & KONOPICKY ist nicht gesichert, ob die nachgewiesenen Verunreinigungen in die Tridymitstruktur eingebaut oder lediglich im Korngefüge eingeschlossen sind.

Die Angaben von SCHNEIDER et al. basieren auf quantitativen Untersuchungen mit einer Elektronenstrahlmikrosonde und sind Mittelwerte von mindestens 12 Tridymitaggregaten innerhalb eines Steinbereichs.

Diese Angaben bilden den Ausgangspunkt, an Cristobaliten und Tridymiten gebrauchter Silikasteine den Einbau von Fremdionen in die Kristallstrukturen systematisch mit einer Mikrosonde zu untersuchen. Die Untersuchungsergebnisse sollen zu einer Klärung der kristallchemischen Gestzmäßigkeiten beim Fremdstoffeinbau in Cristobalite und Tridymite gebrauchter Silikasteine beitragen.

3. Herkunft, Einsatzbedingungen und Format der untersuchten Steine

3.1 Einsatzort - Glaswanne

Das Untersuchungsmaterial stammt aus der Hängedecke einer mit Kokereigas beheizten Flachglaswanne in Witten. Die Wanne war 1979 nach zehnjährigem Betrieb endgültig stillgelegt worden. In Vertretung der Delog-Detag AG als Betreiber der Wanne ermöglichte Herr Direktor Dördelmann Herrn Professor Dr. O.W. Flörke und Mitarbeitern, vor Abriß der Wanne eine unbegrenzte Anzahl von Probesteinen aus der Hängedecke zu entnehmen. In einer Grundrißskizze der Wanne wurden die Probenahmestellen verzeichnet. Ein Abzug der Skizze und jeweils eine Hälfte der Probesteine wurden dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie übergeben. An diesem Institut wurden die Untersuchungen für die vorliegende Arbeit durchgeführt.

Der Grundrißplan der Wanne (Abb.1) zeigt eine eingeschnürte Wannenkonstruktion. Die Einschnürung trennt den Schmelzbereich des Wannenbeckens vom Abstehteil bzw. Arbeitsbereich. Die Brenner waren an den Seitenwänden untergebracht. Die Beheizung erfolgte regenerativ symmetrisch. Dabei führt der Brenner Brennstoffe in den Ofen und dient als Kamin für die Abgase. Der Funktionswechsel geschieht periodisch.

Der Abstand der Hängedecke zum Glasspiegel betrug im Einlegebereich bis zum fünften Brenner 1,20m, bis zur Einschnürung 0,95m. Im Durchlaß war die Decke auf 60cm über den Glasspiegel heruntergezogen. In den Zieharmen betrug der Abstand 35 cm.

Von den Deckensteinen wurden fünf Steine für die Untersuchungen ausgewählt. Die Probenahmestellen konnten aus der Grundrißkarte entnommen werden. Sie liegen in unterschiedlichen Wannenbereichen. Es wird unterschieden zwischen Einlege- und

Einschmelzzone, Schmelzzone, Läuterzone und Absteh- oder Arbeitszone. Entsprechend den unterschiedlichen Glasstadien ist die Deckentemperatur längs der Wannenachse nicht konstant gewesen. Die Temperaturen einzelner Wannensegmente sind in der Grundrißkarte angegeben. Es handelt sich um Wandtemperaturen zwischen den Brennern, die pyrometrisch ermittelt wurden.

3.2 Ofenrauchatmosphäre

Die Steine des Ofenoberbaues sind einer unterschiedlich zusammengesetzten Ofenrauchatmosphäre ausgesetzt. Wesentliche Faktoren sind die Verstaubung und die Verdampfung von Gemenge- und Glaskomponenten. Mit zunehmender Entfernung vom Einlegebereich wird der Staubgehalt im Ofenrauch geringer. Dafür nimmt mit steigender Temperatur der Anteil verdampfender Komponente zu. Die Verstaubung ist bis in den Bereich des 2. oder 3. Brenners besonders intensiv (VERWORNER & BERNDT). Mit absinkendem Verstaubungsanteil sinkt im Rauchgas der Anteil von CaO, MgO und SiO_2. Dafür steigt der Gehalt von Na_2O. Die Ablagerung von Gemengestaub und/oder die Kondensation von Bestandteilen aus der Dampfphase an den Silikasteinen erhöht den Flußmittelgehalt. Dadurch kann die Schmelztemperatur soweit erniedrigt bzw. der Schmelzanteil soweit erhöht werden, daß der Stein abschmilzt.

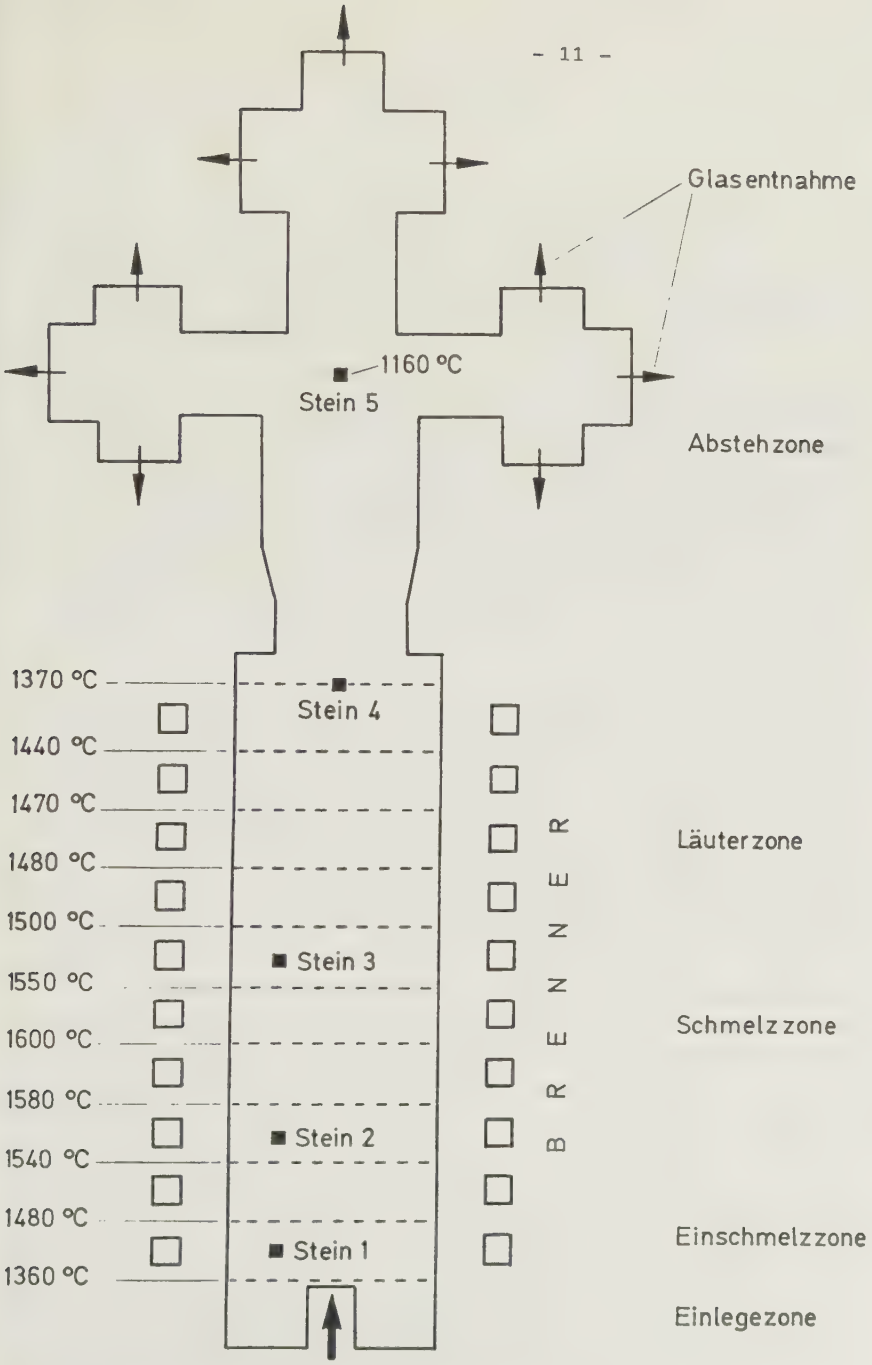


Abb.1: Grundrißskizze der Flachglaswanne mit Probenahmestellen. Die Längsachse der Wanne mißt rund 50 m.

3.3 Temperaturverteilung in den Steinen

Das Temperaturprofil in den Steinen kann für die Betriebszeit näherungsweise rekonstruiert werden. BARTSCH (1959) und KONOPICKY et al.(1961a) ermittelten die Temperaturen graphisch. Sie benutzten als Temperaturfixpunkte die bekannten Einsatztemperaturen an den Ofenfronten der Steine, die Grenzflächentemperatur von Cristobalit- und Tridymitzone (1470°C) und die Außenwandtemperatur des Ofenmauerwerkes mit 300°C. Aufgetragen gegen die entsprechenden Entfernungen von der Ofenfront ermittelten sie innerhalb der Cristobalitzone nur eine geringe Temperaturabnahme. Erst für den Steinbereich unterhalb 1470°C weisen ihre Profile eine stärkere Temperaturabnahme auf.

Für das untersuchte Probenmaterial ist eine Temperaturverteilung auf vergleichbare Weise graphisch abgeschätzt worden. Für die Hochtemperaturseiten der Steine wurden die Werte aus den bekannten Temperaturangaben der Wannenbetreiber interpoliert. Die zweite in bezug auf die Entfernung von der Ofenseite deutlich feststellbare Temperaturmarke bietet sich in der Grenzfläche von Cristobalit- und Tridymitzone. Die Temperaturangabe für diese Fläche mit 1470°C ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da nur wenige Untersuchungen vorliegen, die den Einfluß des chemischen Milieus auf die Höhe der Umwandlungstemperatur berücksichtigen. Nach SUZUKI & ARAHORI (1981) senkt ein Anwachsen des Al_2O_3-Gehaltes in Silikasteinen die Umwandlungstemperatur. Eine Zunahme des CaO-Gehaltes parallel zum Al_2O_3-Zuwachs verringert die erniedrigende Wirkung. Nach ihren Angaben erniedrigt sich die Temperatur auf 1450°C bei einem Al_2O_3-Gehalt von 0,8 Gew.-%, dem ein Anteil von 1,6 Gew.-% CaO gegenübersteht. Bei 8 Gew.-% CaO muß der Al_2O_3-Gehalt über 3 Gew.-% ansteigen, damit die Umwandlungstemperatur merklich unter 1470°C absinken kann. In den Zonengrenzbereichen des untersuchten Probenmaterials (vgl. Kap. 5.2 Tab.2, Riegel 2.6,2.7 und Tab.3, Riegel 3.5)

liegen die Al_2O_3-Gehalte maximal bei 0,48 Gew.-% und die CaO-Werte minimal bei 1,44 Gew.-%. Es wird daher angenommen, daß der temperaturvermindernde Einfluß von Al_2O_3 in den Probesteinen maximal 20°C ausmachen kann.

Über den Einfluß von erhöhten Na_2O-Gehalten auf die Umwandlungstemperatur sind die Angaben weniger ausführlich. SUZUKI & ARAHORI setzten einem Silikapräparat 1 Gew.-% Na_2O zu. Nach Tempern dieser Probe bei 1400°C (Temperdauer nicht zu ersehen) stellten sie als stabile SiO_2-Modifikation nur Tridymit fest. Bezogen auf den Na_2O-Gehalt des untersuchten Probenmaterials (vgl. Kap. 5.2) wird daraus die Annahme gezogen, daß die Umwandlungstemperatur über 1400°C gelegen hat.

ROY & ROY (1964) setzten synthetisierten, sehr reinen Tridymit- und Cristobalitpräparaten Gläser mit unterschiedlichen Na_2O-Al_2O_3-SiO_2- bzw. CaO-Al_2O_3-SiO_2 -Verhältnissen zu. Nach Temperaturbehandlung dieser Präparate geben sie eine Senkung der Umwandlungstemperatur um 150°C an. Leider fehlen eindeutige Angaben über die Mischungsverhältnisse. Sicherlich ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Silikasteinen die Umwandlungstemperatur nicht soweit erniedrigt worden. Dies ist abzuleiten daraus, daß sich eine Cristobalitzone nur bei Steinen ausgebildet hatte, deren Einsatztemperatur mit über 1450°C angegeben wird. Diese Steine waren in der Glaswanne zwischen dem zweiten und achten Brenner in der Hängedecke eingebaut (vgl. Abb. 1). Untersucht wurden aus dem entsprechenden Deckenbereich zwei Steine (Stein 2, Stein 3 in dieser Arbeit).

Die vorgestellten experimentellen Ergebnisse reichen nicht aus, für das Untersuchungsmaterial eine Umwandlungstemperatur anzunehmen, die mehr als 20°C von 1470°C abweicht. Diese geringe Differenz ist mit Sicherheit in der Ungenauigkeit der interpolierten Einsatztemperaturen enthalten. Den Angaben in Nachschlagewerken folgend (DEER et al., 1963) ist daher auch in dieser Arbeit 1470°C als Temperaturmarke für

die Grenzfläche von Cristobalit- und Tridymitzone angenommen worden.

Als dritter Temperaturfixpunkt ist die Inversionstemperatur von α-Wollastonit in β-Wollastonit gewählt. Die Umwandlungstemperatur wird für das reine System mit 1200°C angegeben (Handbook of chemistry and physics, 1976). Auch bei dieser Angabe ist der Einfluß des chemischen Milieus nicht eindeutig geklärt. Der Wert ist mit einer ähnlichen Unsicherheit zu betrachten wie die Höhe der Umwandlungstemperatur von Cristobalit in Tridymit. Der Umwandlungsbereich von α-Wollastonit in seine β-Form kann mit elektronenoptischen und lichtmikroskopischen Untersuchungen in vier der ausgesuchten Probesteine beobachtet werden. Der Übergang ist in allen Proben auf einen schmalen Bereich begrenzt (maximal 1 cm).

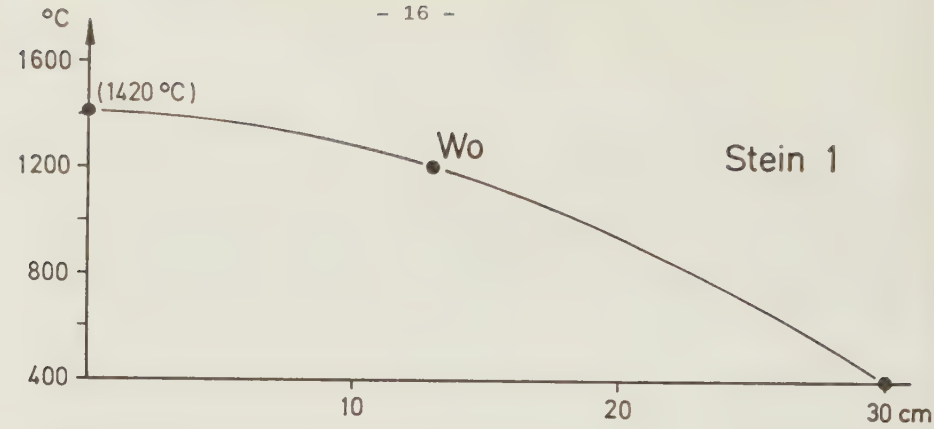
Die Außenwandtemperatur der Wannenanlage wird vom Betreiber mit ca. 400°C angegeben. Diese Angabe ist als vierte Temperaturmarke verwendet worden.

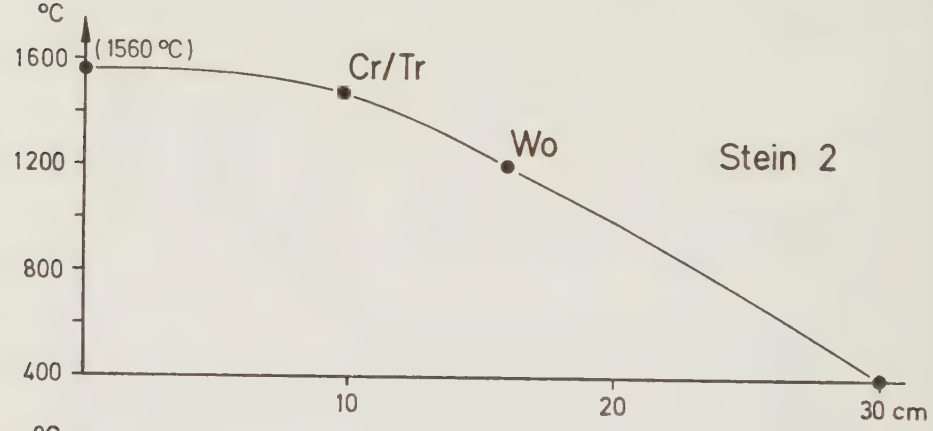
Die mit Hilfe der vier Temperaturmarken abgeschätzten Temperaturprofile sind in Abb. 2 dargestellt. Die Profile zeigen bis in den Grenzflächenbereich von Cristobalit- und Tridymitzone nur eine geringe Temperaturabnahme. In der Tridymitzone wird das Profil steiler.

3.4 Steinformat

Das Format der Hängedeckensteine ist der Deckenkonstruktion angepaßt. Der an den Ofenraum angrenzende Steinteil besitzt Quaderform. Die Grundfläche hat die Maße 18/18 cm. Die Kantenlänge in Richtung des Temperaturgefälles beträgt rund 15 cm. Es schließt sich ein um zwei Zentimeter verjüngter Steinteil an. In ihm sind Einkerbungen, mit denen ein Stein in Querstreben einer Stahlkonstruktion eingehängt wird. Die Querstreben überspannen die gesamte Wannendecke. Stahlträger an den Längsseiten der Glaswanne bilden die Verankerung der Decke.

Die Gesamtlänge eines Steins liegt bei 30 cm. Er wiegt rund 14 kg. Im Unterschied zum quaderförmigen Kopf der Steine wird der verjüngte Steinteil in dieser Arbeit als Verankerungsfuß bezeichnet. Das Steinformat ist in Abb. 3 dargestellt.


°C
1600
1200
800
400
(1420 °C)
Wo
Stein 1
10
20
30 cm


°C
1600
1200
800
400
(1560 °C)
Cr/Tr
Wo
Stein 2
10
20
30 cm

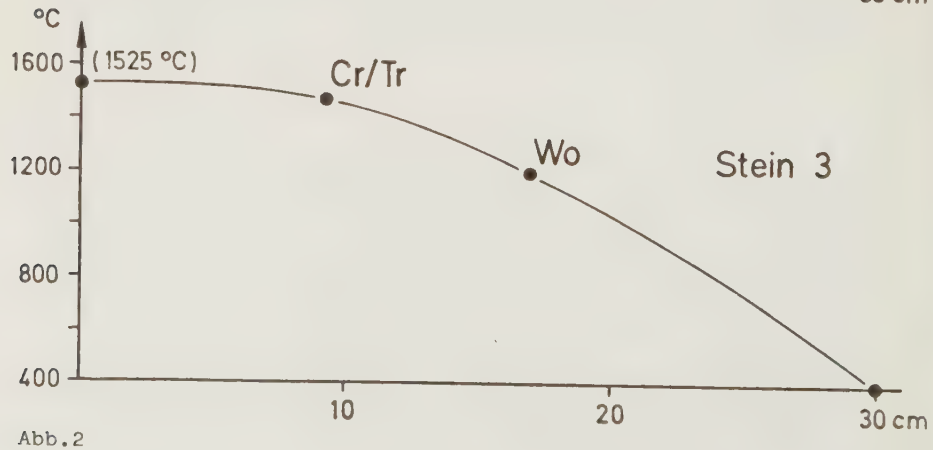

°C
1600
1200
800
400
(1525 °C)
Cr/Tr
Wo
Stein 3
10
20
30 cm

Abb.2

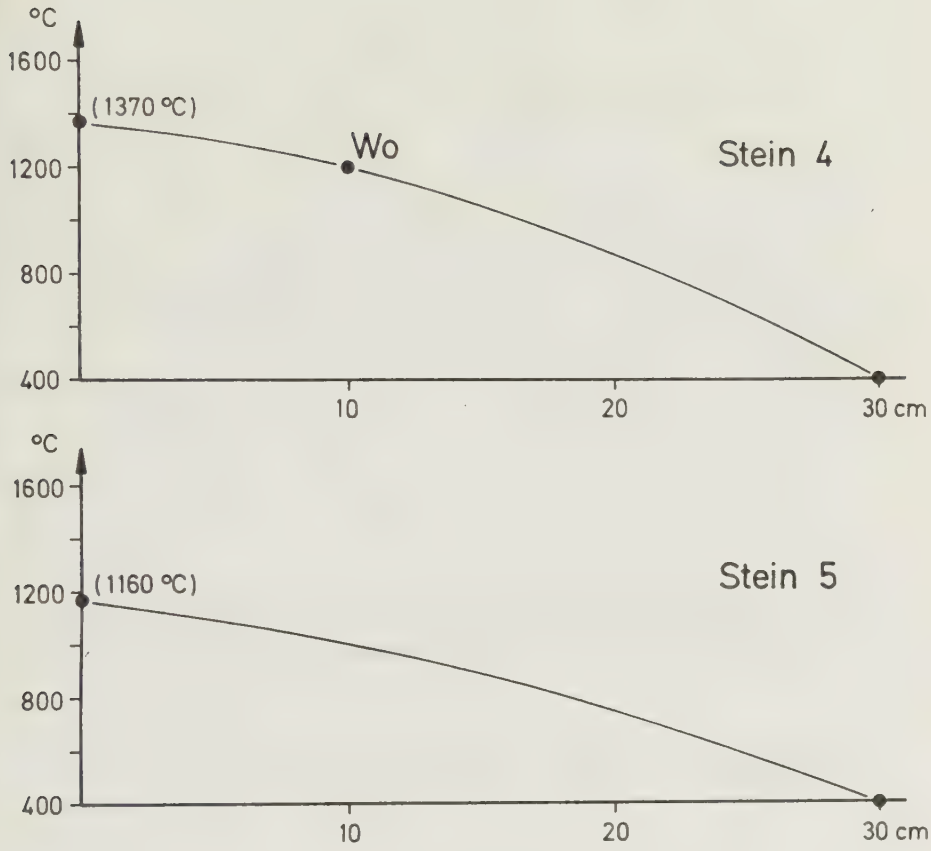


Abb.2: Vermutete Temperaturverteilung in den Probesteinen unter Einsatzbedingungen. Als Temperaturmarken wurden die Einsatztemperatur, die Inversionstemperatur von Cristobalit in Tridymit, die Inversionstemperatur von α-Wollastonit in β-Wollastonit und die Außenwandtemperatur des Ofenmauerwerkes eingesetzt.

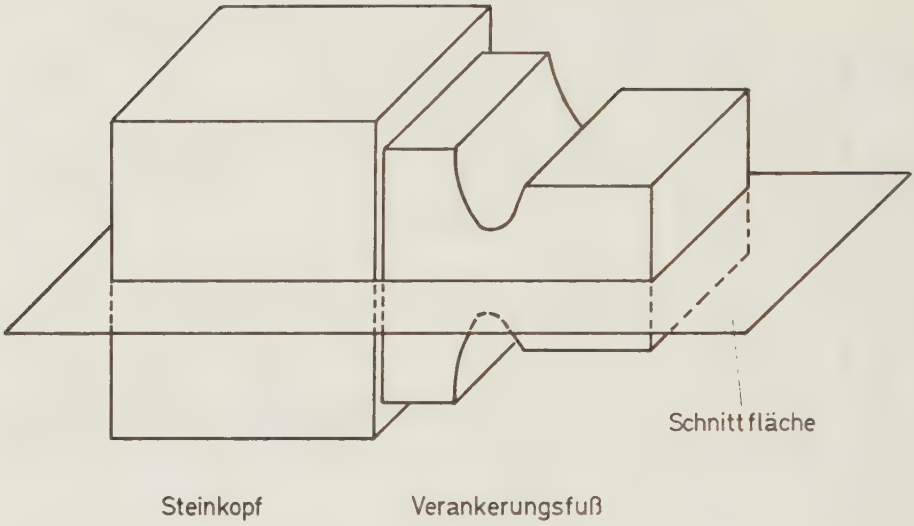
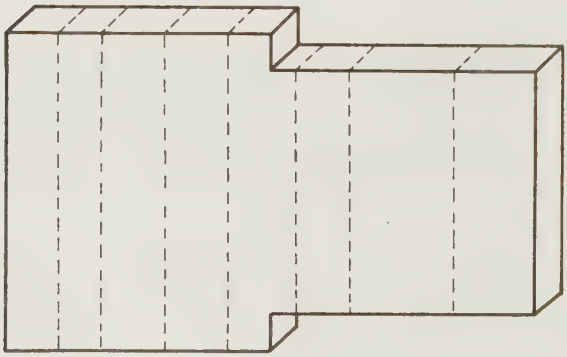


Abb.3: Steinformat der Hängedeckensteine. Die Länge des Steins beträgt ca. 30 cm. Die Schnittfläche deutet die Halbierung vor Erhalt des Probenmaterials an.

Abb.4: Steinscheibe parallel zur Schnittfläche mit angedeuteter Riegeleinteilung.



4. Probenvorbereitung und Analysenmethoden

4.1 Probenvorbereitung

Aus den in Bonn vorliegenden Steinhälften wurden parallel zur Halbierungsfläche jeweils etwa 2 cm dicke Steinscheiben herausgeschnitten. Die Scheiben wurden weiter in Riegel unterteilt (Abb. 4). Vor der Unterteilung wurden makroskopische Merkmale in den Scheiben eingemessen und schriftlich festgehalten. Die Hälfte eines jeden Riegels wurde mit einem Hammer vorzerkleinert und in einer Scheibenschwingmühle mit Wolframkarbideinsatz 40µm feingemahlen. Das Pulver bildete die Ausgangssubstanz für RFA- und Diffraktometermessungen. Von den verbliebenen Riegelresten wurde die Hälfte zur Anfertigung von Anschliffen verbraucht. Die Anschliffoberfläche entspricht jeweils einer Steinfläche gleicher Temperaturbeanspruchung. Aus den Bochumer Steinhälften sind in Richtung des Temperaturgefälles aus einer Steinscheibe Dünnschliffe herauspräpariert worden. Die Schliffbereiche überlappen sich an jedem Ende mit etwa 0,5 cm.

Die An- und Dünnschliffflächen wurden im Maßstab 2:1 skizziert. Vor den Mikrosondenmessungen wurden die Meßpositionen nach mikroskopischen Beobachtungen in den Skizzen grob festgelegt (s.a. Kap. 4.2.4.8). Es wurde angestrebt, in jedem Schliff von jedem Phasentyp 20 Analysen zu erhalten.

In den Dünnschliffen verteilten sich die Meßpunkte auf jeweils drei Linien senkrecht zum Temperaturgefälle. Auf jeder Linie lagen mindestens fünf Meßbereiche.

Vor Einsatz in die Mikrosonde wurde die elektrische Leitfähigkeit der Probenoberflächen erhöht. Sie wurden mit einer 250 Å dicken Schicht Kohlenstoff bedampft.

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Mikroskopie

Der qualitative Mineralbestand und Gefügemerkmale wurden mikroskopisch bestimmt. Für die Untersuchungen standen ein Auflicht- und ein Durchlichtmikroskop der Firma Leitz zu Verfügung. Die lichtmikroskopischen Beobachtungen wurden ergänzt durch die elektronenoptischen Bilder der Mikrosonde.

4.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Der quantitative Mineralbestand der Proben (Riegel) wurde mit einem Philips Röntgengoniometer des Typs PW 1050/25 überprüft. Zur Bestimmung wurden die Reflexe bei folgenden Beugungswinkeln ausgewählt:

Tridymit	20,59° (2Θ)
Cristobalit	31,45° (2Θ)
Quarz	26,66° (2Θ)

Als Strahlungsquelle wurde eine Cu-Röhre verwendet. Der interessierende Winkelbereich wurde wiederholt an mehrfach präparierten Proben abgefahren (Goniometergeschwindigkeit 0,25°/min, rotierender Präparatträger, Papiervorschub 20 mm/min). Als Vergleichsproben wurden reine Substanzen der Phasen mit weitgehend ähnlicher Intensitätsverteilung wie bei dem Untersuchungsmaterial verwendet. Die Intensitätsbestimmung der Reflexe erfolgte graphisch über das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite. Zur Berechnung der Mineralgehalte wurde zusätzlich die aus den chemischen Analysen bestimmte Massenschwächung berücksichtigt.

Die quantitative Analyse enthält systematische Fehler. Sie liegen begründet in nicht eindeutig zu definierenden Fehlordnungserscheinungen der Kristallstrukturen von Cristobalit und Tridymit. Ein Standardmaterial mit exakt den gleichen Fehlordnungsgraden liegt nicht vor. Neben diesen nicht

auszuschließenden systematischen Fehlern ergibt sich bei der Bestimmung nur eine mäßige Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Bei Cristobalit- und Tridymitgehalten zwischen 50 und 100 Gew.-% betragen die einfachen Standardabweichungen $\pm$ 7 Gew.-%. Zwischen 20 und 50 Gew.-% liegt die Reproduzierbarkeit bei $\pm$ 5 Gew.-%. Für Quarz ermittelt sich von 5 bis 20 Gew.-% eine Reproduzierbarkeit von $\pm$ 3 Gew.-%.

Die Beugungsdiagramme der Wollastonitmodifikationen, von Titanit und von Rutil sind durch Überlagerung mit den linienreichen Beugungsdiagrammen von Tridymit nicht zu bestimmen.

4.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die chemische Pauschalzusammensetzung der Proben (Riegel) ergab sich aus Messungen mit einem vollständig automatisierten Sequential-Röntgenfluoreszenzspektrometer der Marke Rigaku, das mit einem wellenlängendispersiven Detektorsystem ausgerüstet ist. Die spektral zerlegte Fluoreszenzstrahlung wird mit einem Gasdurchflußzähler registriert. Die Eichung erfolgt nach dem Vergleichsverfahren unter Verwendung von Referenzproben bekannter Zusammensetzung. Nach Korrektur der intensitätsbeeinflussenden Größen mit einem geeigneten Korrekturprogramm erhält man die gesuchten Konzentrationen. Für die Messungen wurden die Proben mit geeigneten Zusätzen (Spektromelt) aufgeschmolzen. Anschließend erstarrten die Schmelzen in Platinformen zu dünnen Glastabletten.

Von den Glastabletten liegen nur Einfachmessungen vor. Wenn systematische Fehler (Aufschluß !) ausgeschlossen werden, ergeben sich der zu erwartende Analysenfehler und die Angaben der Nachweisgrenzen aus impulsstatistischen Betrachtungen. Die Rechenvorgänge sind in Kap. 4.2.4.2 ff für die Mikrosondenanalyse vorgestellt. In entsprechender Anwendung auf die Röntgenfluoreszenzanalyse ergeben sich die in Tab. 1 angegebenen Nachweisgrenzen und Fehlerangaben (99% Sicherheit).

Tab.1 : Nachweisgrenzen (Ng) der Röntgenfluoreszenzanalysen bei den vorgegebenen Eichzusammensetzungen und berechneter Erwartungsfehler des Riegelbereiches 1.4. Die Angaben sind in Gew.-%.

	Ng	Standard	Probe	Fehler
SiO_2	0,11	100	92,2	± 0,7
TiO_2	0,02	10	0,54	± 0,01
Al_2O_3	0,12	100	0,63	± 0,04
Fe_2O_3	0,01	10	0,33	± 0,01
MgO	0,16	10	0,39	± 0,03
CaO	0,05	10	2,09	± 0,07
Na_2O	0,56	100	3,70	± 0,1
K_2O	0,06	10	0,13	± 0,03

4.2.4 Elektronenstrahlmikrosonde

4.2.4.1 Methode

Die Mikrosondenanalyse ist ein indirektes Bestimmungsverfahren. Teile der Probe werden durch Beschuß mit einem Elektronenstrahl zur Eigenstrahlung angeregt. Die Strahlung wird energiedispersiv oder wellenlängendispersiv spektral zerlegt. Sie charakterisiert eindeutig die im Präparat enthaltenen Elemente. Die monochromatisierte Strahlung wird mit einem Zählrohr aufgefangen und in elektrische Impulse umgesetzt. Die Zahl der Impulse entspricht der Intensität der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes. Die Intensität ist proportional der Konzentration des Elementes in der Probe. Die quantitative Auswertung erfolgt nach einem Vergleichsverfahren unter Verwendung von Referenzproben bekannter Zusammensetzung.

4.2.4.2 Nachweisgrenzen

Die charakteristische Strahlung wird überlagert von der Untergrundstrahlung. Das Intensitätsverhältnis von Elementsignal zu Untergrundsignal bestimmt die Nachweisgrenze des Analyseverfahrens. Nach KAISER & SPECKER (1956) gilt ein Element als gesichert nachgewiesen, wenn die Intensität seiner stärksten Linie gegenüber dem Untergrund größer ist als die dreifache Standardabweichung der Untergrundintensität:

$$R_T \geq R_U + 3\sqrt{R_U}$$

R_T gesamte Impulszahl

R_U Impulszahl des Untergrundes

Die dazugehörigen Grenzkonzentrationen berechnen sich nach:

$$c_g = \frac{3\sqrt{R_U / t_U}}{m}$$

c_g Grenzkonzentration

t_U Meßzeit des Untergrundes

m Steigung der Eichkurve

Die Nachweisgrenze kann durch Erhöhung der Anregungsspannung oder Verlängerung der Meßzeit erniedrigt werden. Bei Verdopplung der Zeit erniedrigt sich die Grenzkonzentration um den Faktor $\sqrt{2}$. Im verwendeten Meßprogramm ist die Meßzeit mit 10 s festgelegt. Die Anregungsspannung betrug 15 kV. Die Grenzkonzentrationen für die untersuchten Elemente sind in Tab.2 zusammengestellt.

4.2.4.3 Eichung

Zur Eichung des Verfahrens wurde eine Einpunktstandard-Kalibrierung verwendet. Eichungen und Nessungen wurden an den Kα -Linien der Elemente vorgenommen. Intensitätskorrekturen aufgrund von Matrixeffekten wurden mit einem ZAF-Korrektur-

programm (Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz) computerintern durchgeführt. Die verwendeten Referenzproben und die Angaben der Zusammensetzungen stammen mit Ausnahme des Si-Standards von der Firma Cameca. Für die Si-Eichung wurde ein suprareines Kieselglas verwendet. Der Hersteller garantiert einen Anteil von 99,9 Gew.-% SiO_2. Die Standardverbindungen und ihre Eichkonzentrationen sind in Tab. 2 mit aufgenommen.

4.2.4.4 Fehler der Eichung

Zur Kontrolle auf systematische Fehler wurde nach jeder Nacheichung und bei Beginn und Ende einer Meßreihe eine Wollastonit- oder Andradit-Referenzprobe analysiert.

Der Zufallsfehler ergibt sich bei der Mikrosondenmessung aus impulsstatistischen Betrachtungen. Die Häufigkeitsverteilung von elektrischen Impulsen folgt einer Poisson-Verteilung. Als Reproduzierbarkeitsmaß ergibt sich die Standardabweichung:

$$s = \pm\sqrt{R} \qquad R = \text{Anzahl der Impulse}$$

Die Nettointensität einer Linie errechnet sich aus der Differenz zwischen der Gesamtintensität (R_T) und der Untergrundintensität (R_U). Die Standardabweichung der Nettoimpulse beträgt dann in Rel.-%:

$$s = \pm \frac{\sqrt{R_T + R_U}}{R_T - R_U} \cdot 100$$

Unter Berücksichtigung der Meßzeit geht die Formel über:

$$s = \pm \frac{\sqrt{r_T + r_U}}{r_T - r_U \sqrt{t}} \cdot 100$$

Der für die Eichkonzentrationen berechnete impulsstatistische Fehler ist in Tab. 2 angegeben. Bei Abschätzung des Fehlers einer Probenmessung muß der Fehler der Eichung durch Fehlerfortpflanzung mit berücksichtigt werden.

Tab. 2 : Standardzusammensetzung, Nachweisgrenzen (Ng), berechneter Fehler der Eichung x_E, berechneter und gemessener Fehler einer Wollastonitreferenzprobe Δx_t , Δx_M . Die Angaben sind in Gew.-%. Es liegen 36 Wollastonitmessungen vor.

	Standard		Ng	Δx_E	$t_{Wollastonit}$	$_M$	Δx_t	Δx_M
SiO_2	Kieselglas	99,9	0,10	± 0,51	51,75	51,83	± 0,6	± 0,7
TiO_2	Rutil	100	0,20	± 0,87				
Al_2O_3	Korund	100	0,13	± 0,48				
Fe_2O_3	Magnetit	100	0,27	± 1,3				
MgO	Periklas	100	0,08	± 0,54				
CaO	Wollastonit	48,25	0,13	± 0,51	48,25	47,95	± 0,8	± 0,8
Na_2O	Albit	11,43	0,08	± 0,27				
K_2O	Orthoklas	16,91	0,12	± 0,30				
MnO	Rhodonit	36,83	0,21	± 0,81				
Cr_2O_3	Chromit	100	0,26	± 1,4				

4.2.4.5 Fehler der Analysen

Bei der quantitativen Auswertung von Probemessungen vergrößert sich der eigentliche Meßfehler. Durch die Eichbeziehung (Zweisatz) pflanzt sich der Fehler der Eichung fort. Der resultierende Fehler ist für eine Tridymitanalyse und eine Glasanalyse der Probe (Riegel) 4.9 in Tab. 3 aufgeführt.

In Tab.18 sind Mittelwert, Standardabweichung, der Erwartungsfehler (99% Sicherheit) und der tatsächliche Fehler einer Wollastonitreferenzprobe aufgeführt. Bei Berechnung des tatsächlichen Fehlers wurde entsprechend der Anzahl der Messungen (36) und der geforderten statistischen Sicherheit die Standardabweichung mit einem tabellierten Faktor t (DOERFFEL, 1965) multipliziert. Die Abweichung von tatsächlichem und theoretischem Fehler ist klein und statistisch nicht signifikant.

Tab. 3: Fehler einer Tridymit- und einer Glasanalyse von Riegel 4.9. Die Angaben sind in Gew.-%.

	Tridymit		Glas	
SiO_2	99,5	± 0,9	58,0	± 0,6
TiO_2	0,37	± 0,09	9,3	± 0,3
Al_2O_3	0,29	± 0,04	1,31	± 0,06
Fe_2O_3			2,5	± 0,2
MgO			0,74	± 0,06
CaO			16,5	± 0,3
Na_2O	0,15	± 0,04	9,7	± 0,3
K_2O			0,35	± 0,06

4.2.4.6 Gerätebeschreibung

4.2.4.6.1 Gerätetyp

Die mikrochemischen Analysen für diese Arbeit wurden mit der vollautomatischen Mikrosonde der Firma Cameca durchgeführt. Das Gerät trägt die Bezeichnung Camebax. Neben seiner Verwendung als Mikrosonde können auch elektronenrastermikroskopische Untersuchungen durchgeführt werden.

4.2.4.6.2 Elektronenbombe

Das Kernstück des Gerätes ist die Elektronenbombe. Als Strahlungsquelle dient ein Wolframheizfaden. Die Anregungsspannung kann zwischen 1 und 50 kV gewählt werden. Die Bündelung des Elektronenstrahls erfolgt über drei elektromagnetische Linsensysteme und ermöglicht eine Fokussierung von 70Å Auflösung.

4.2.4.6.3 Probenkammer

Am unteren Ende der Elektronenbombe schließt sich die Probenkammer an. Neben einem Schleusensystem (air lock) zum Probenwechseln ist sie mit drei Spektrometerkammern verbunden. Die Durchlässe zu den Kammern sind so angeordnet, daß nur Fluoreszenzstrahlung, die mit der Fokussierebene einen Winkel von 40° einschließt, in die Spektrometerkammern eintritt (take off). Die Proben befinden sich auf einem Tisch, der in die drei Raumrichtungen beweglich ist. Die Schrittweiten betragen minimal 1µm. In x- und y-Richtung können Strecken bis 5 cm überfahren werden. Die Probenoberfläche bildet die Fokussierebene des Elektronenstrahls. Die richtige Stellung kann durch ein Auflichtmikroskop (V = 400) kontrolliert werden. In der Ebene des schärfsten Sehens sind die Fokussierebenen von Elektronenstrahl und lichtmikroskopischer Einheit identisch. Elektronenbombe, Probenkammer und Spektrometer sind evakuiert.

4.2.4.6.4 Abbildungen der Probenoberflächen .

Der fokussierte Elektronenstrahl wird durch Anlegen elektromagnetischer Wechselfelder über unterschiedlich große (wählbare) Probenbereiche bewegt (Scannen). Je nach Zusammensetzung überstrichener Probenbereiche findet eine unterschiedlich starke Rückstreuung von Elektronen statt. Die zeitlich hintereinander und örtlich unterschiedlich stark rückgestreuten Elektronen werden von einem Sekundärelektronendetektor aufgefangen. Über einen Photomultiplier und ein Kathodenstrahlrohr wird der bestrahlte Probenbereich auf einem Bildschirm sichtbar (Sekundärelektronenbild). Zur Abbildung der Oberfläche können auch der Anteil an absorbierten Elektronen (Probestrombild) oder die Röntgenfluoreszenzstrahlung (Röntgenbild = Bild der Konzentrationsverteilung eines Elementes) herangezogen werden.

4.2.4.6.5 Spektrometereinheit

Das Gerät ist mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer ausgestattet. Die geometrische Anordnung folgt dem Guinierverfahren. Strahlungsquelle (Probenoberfläche), Kristallmonochromator und Strahlungsempfänger (Detektor) liegen auf einem Fokussierkreis (Rowlandkreis). Beugungskristall und Detektor werden so bewegt, daß jeweils für eine bestimmte Wellenlänge die Braggsche Beugungsbedingung erfüllt ist. Die unterschiedlichen Reflexionsbedingungen werden erreicht, indem der Mittelpunkt des Rowlandkreises auf einem Kreisbogen um die Strahlungsquelle bewegt wird. Kristall und Detektor werden durch Translation und Kippung an den verlagerten Fokussierkreis herangefahren (Abb. 5). Alle Fokussierkreise berühren sich in der Referenzebene.

Die Camebax-Spektrometer sind mit mehreren unterschiedlichen Monochromatoren ausgestattet. Es kann die Fluoreszenzstrahlung der Elemente ab Ordnungszahl 5 (Bor) bis 92 (Uran) erfaßt werden. Eine externe Steuereinheit ermöglicht einen Monochromatorwechsel.

4.2.4.7 Festlegung der Meßbedingungen und Messung

Für den computergesteuerten Ablauf der Analysen müssen Meßparameter in ein festgelegtes Rahmenprogramm eingegeben werden. Frei wählbar sind die Art und die Anzahl der analysierten Elemente, die Reihenfolge der Elementmessungen, die Analysenlinien, Monochromatorkristall und die Position der Untergrundmessung, Meßzeit, Anregungsbedingungen und die Eichproben (Tab.4). Die ausgewählten Bedingungen werden im Dialogsystem in den Computer eingegeben und auf floppy disk gespeichert. Einmal festgelegt, können sie bei Folgemessungen mit den gleichen Rahmenbedingungen jederzeit aufgerufen werden.

Vor jeder Meßreihe steht die Geräteoptimierung. Die Anregungsspannung ist festgelegt (15 kV). Die Stromstärke wird angeglichen. Die optimalen (reproduzierbaren) Anregungsbedingungen sind erreicht, wenn durch Erhöhen der Stromstärke nur noch ein geringer Energiezuwachs des Elektronenstrahls festgestellt wird. Das Erreichen des Plateaugebietes wird durch Messung des Probestroms angezeigt. Als zweiter Schritt muß eine Winkelkalibrierung durchgeführt werden. Die Spektrometer suchen sich nach Aufforderung an einem geeigneten Standard (Andradit) ihre optimalen Positionen (Intensitätsmaximum der entsprechenden Linie). Die Impulsausbeute wird ausgedruckt. Je nach Alter des Heizfadens ändert sich die Impulszahl. Starke Abweichungen gegenüber der Andraditmessung vor der letzten Eichung machen eine Nach- bzw. Neueichung erforderlich.

Die eigentliche Messung beginnt und endet mit einer Standardmessung (Kap.4.2.4.4).Direkt im Anschluß an jede Messung führt der Rechner die ZAF-Korrektur(Kap.4.2.4.3) durch und druckt die gesuchten Konzentrationsangaben und die gemessenen Intensitäten aus. Für die Analyse der 10 gewählten Elemente und deren Korrekturrechnung werden zwischen 6 und 7 Minuten benötigt.

Tab.4 : Meßparameter der Mikrosondenmessungen (Anregungsspannung 15 kV, Meßzeit 10 s).

Reihenfolge der Messung	Spektrometer	Kristall	Linie (sin θ)	Untergrund	Standard
K_2O	1	PET	0,427	± 0,007	Orthoklas
Na_2O	2	TAP	0,464	± 0,007	Albit
Fe_2O_3	3	LiF	0,480	± 0,005	Magnetit
CaO	1	PET	0,383	± 0,007	Wollastonit
SiO_2	2	TAP	0,277	± 0,007	Kieselglas
MnO	3	LiF	0,522	± 0,005	Rhodonit
TiO_2	1	PET	0,314	± 0,007	Rutil
Al_2O_3	2	TAP	0,325	± 0,007	Korund
Cr_2O_3	3	LiF	0,568	± 0,005	Chromit
MgO	2	TAP	0,385	± 0,01	Periklas

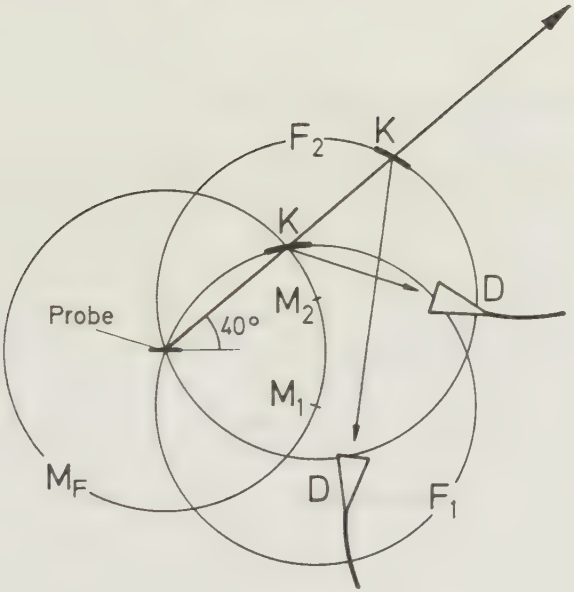


Abb.5 : Geometrie der Beugungsbedingung für die Camebax-Spektrometer. M_F Mittelpunktskreis der Fokussierkreise, F_1 und F_2 zwei willkürlich gewählte Fokussierkreise, K Kristallmonochromator, D Detektor

4.2.4.8 Festlegung der Meßbereiche

Die Aussagekraft der Analysenmittelwerte (Kap.5.4) basiert auf einer repräsentativen Verteilung der Messungen über die Probenoberflächen. Dazu wurden die Oberflächen vor den Messungen zeichnerisch grob in Meßbereiche eingeteilt. In jedem Meßbereich wurde von jeder Phase mindestens eine Analyse gefordert. Insgesamt sollte die Analysenanzahl einer jeden Phase mindestens 20 betragen. Bei der Größe der Probenoberflächen (Kantenlängen ca. 1 cm) war eine gleichmäßige Verteilung der Meßbereiche gewährleistet, wenn die Schrittweite zwischen ihnen 1,5 bis 2 mm betrug.

Neben einer repräsentativen Aussage für den gesamten Probenbereich stehen Aussagen über systematische und/oder zufällige Inhomogenitäten einzelner Tridymitindividuen. In Längs- und Querrichtung einzelner Körner wurde jeweils durch die Mitten eine Reihe von Punktanalysen gelegt. Es zeigte sich, daß die Aggregate weitgehend homogen zusammengesetzt sind. Weder ein Zonarbau noch Glaseinschlüsse machten sich bemerkbar. Analysen, die an einem Korn durchgeführt wurden, sind bei der Mittelwertbildung nur einfach gewichtet worden.

4.2.4.9 Abschätzung eines Gefügeeinflusses auf die Meßdaten

Bei Festlegung der Meßbereiche und Ausführung der Messungen müssen Gefügemerkmale der Proben berücksichtigt werden. Wichtig sind die Korngrößen und insbesonders bei Gefügeeinregelung die Kornformen der untersuchten Phasen. Bei einem isometrischen Korn mit Durchmesser von 5 µm machen sich bei Bündelung des Elektronenstrahls auf 4 μm^2 korngrenzenüberschreitende Einflüsse bemerkbar. Dies ist durch die Eindringtiefe des Elektronenstrahls und durch die birnenförmige Ausweitung des zur Fluoreszenzstrahlung angeregten Probenbereichs unterhalb der Referenzebene begründet. Der Chemismus von benachbarten Phasen kann dadurch teilweise mit erfaßt werden.

Bei isometrischer Kornform kann durch Vernachlässigung aller Körner, deren Durchmesser unter 10 µm liegt, unter Berücksichtigung der Anregungsbedingungen (15 kV) dieser Einfluß ausgeschlossen werden. Bei dünnplattigen,-leistigen oder -prismatischen Mineralphasen, die zusätzlich eine bevorzugte Einregelungsrichtung besitzen, genügt nicht die Abschätzung der Dimension in der Schlifffläche. Es müssen zusätzlich Beobachtungen senkrecht zur Einregelungsrichtung durchgeführt werden.

Bei den Cristobalit- und Tridymitmessungen von Cristobalit- und Tridymitzonen der untersuchten Steine können Gefügeeffekte ausgeschlossen werden. Die Körnerdimensionen der SiO_2-Modifikationen liegen in Richtung des Temperaturgefälles (Dünnschliffe) und in Flächen senkrecht dazu (Anschliffe) nur vereinzelt unter 10 µm. Phasen in dieser Größenordnung wurden bei den Untersuchungen vernachlässigt. Neben den mikroskopischen Beobachtungen enthalten die Analysendaten Kriterien, die eine Überlagerung von chemischen Daten unterschiedlicher Phasen ausschließen. Als Argumente werden angesehen:

1. Es wurden immer die gleichen Fremdionenkombinationen in Cristobaliten und Tridymiten gefunden (TiO_2, Al_2O_3, Na_2O).
2. Die Standardabweichungen der Fremdionenmittelwerte sind klein.
3. Eine Überlagerung von chemischen Daten ist in den Bereichen von Cristobalit- und Tridymitzone im wesentlichen nur zwischen einer SiO_2-Modifikation und Glasphase möglich. In der Glasphase wurden neben SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 und Na_2O beträchtliche Anteile von CaO und Fe_2O_3 nachgewiesen (Kap.5.4). Diese Anteile müßten sich bei einer Überlagerung in den Analysendaten auch bemerkbar machen.

5. Untersuchungsergebnisse

5.1 Makroskopische Beschreibung des Probenmaterials

In den fünf Steinen hat unter Betriebsbedingungen eine Zonenbildung stattgefunden. Sie entspricht den Einteilungsmerkmalen:

1. Cristobalitzone
2. Tridymitzone
3. unveränderter Steinteil

Eine Cristobalitzone hat sich bei den Steinen 2 (Einsatztemperatur 1560°C) und 3 (1525°C) ausgebildet. Bei beiden Steinen ist sie mit gut 9 cm etwa gleich tief. Es schließt sich eine Tridymitzone an. Im Gegensatz zur reinweißen Cristobalitzone ist sie leicht bräunlich bis grünlich getönt. Die Grenze zwischen den Zonen ist scharf. In den Steinen 1 (1420°C), 4 (1370°C) und 5 (1160°C) hat sich bereits an der Ofenfront eine weiße Tridymitzone ausgebildet. Die Temperaturuntergrenzen der Tridymitzonen sind makroskopisch nicht so deutlich ausgebildet wie die Grenzen zu den Cristobalitzonen. Bereits bevor eine farbliche Angleichung an den gelbbraunen unveränderten Steinteil stattfindet, können Umrisse des Altkornbestandes beobachtet werden. Mit der farblichen Angleichung findet eine vollständige Gefügeangleichung statt. Der farbliche Übergang erstreckt sich über einen Bereich von etwa 3 cm.

Die Tiefen der Zonen sind in Abhängigkeit von den Einsatzbedingungen der Steine unterschiedlich. Daneben bestehen auch farbliche Unterschiede.

Stein 1 (Einsatztemperatur 1420°C, Einlegebereich)

Die Tridymitzone ist weiß und ca. 17 cm tief. Sie endet mit einem rötlich-braunen Bereich, in dem das ursprüngliche Steingefüge bereits vorherrschend ist. Der vollständige Übergang

in den unveränderten Steinteil kann nicht beobachtet werden. Der Stein ist vor dem Übergang von seinem Verankerungsfuß abgerissen. Die kurze Kante des Steinkopfes mißt im Gegensatz zu ungebrauchten Steinen nur noch 13 cm. Die Ursache ist ein intensives Abschmelzen der Steinfront. Sie hat die ursprünglichen Konturen vollständig verloren und ist mit Schmelzzapfen versehen. Abb.6 zeigt die Geometrie der den Stein 1 repräsentierenden Scheibe mit Riegeleinteilung. Die abgeschmolzenen und abgerissenen Steinteile sind gestrichelt angedeutet. Unterhalb der Scheibe ist das für Stein 1 ermittelte wahrscheinliche Temperaturprofil dargestellt. Temperaturangaben für bestimmte Riegel beziehen sich jeweils auf die Riegelmitten.

Stein 2 (Einsatztemperatur 1560°C, Einschmelzbereich)

Direkt an die Ofenfront schließt sich eine reichlich 9 cm tiefe, reinweiße Cristobalitzone an. Sie ist scharf abgegrenzt von einer Tridymitzone. Diese ist in den vorderen 6 cm leicht bräunlich bis grünlich getönt. Es schließt sich eine 2 cm dicke, rotbraun getönte Zone an. In ihr können bereits Konturen von Gefügebestandteilen des ungebrauchten Silikasteines beobachtet werden. Vom makroskopisch unverändert scheinenden Steinbereich ist die Tridymitzone durch ein 1 cm breites Band von schwefelgelber Farbe getrennt. Zwei Zentimeter hinter diesem Band ist der Verankerungsfuß abgerissen. Die Geometrie der entsprechenden Steinscheibe und die Temperaturen der Riegel sind in Abb.7 dargestellt.

Stein 3 (Einsatztemperatur 1525°C, Schmelzbereich)

Es sind zwei farblich unterschiedliche Steinbereiche erkennbar. Die heiße Seite des Steines bildet eine 9 cm tiefe, reinweiße Cristoablitzone. Es schließt sich eine scharf abgegrenzte, grünlich-bräunliche Tridymitzone an. Sie ist auf einer Länge von 12 cm erhalten. Die restlichen Teile des Steines fehlen. Etwa 18 cm hinter der Ofenfront des Steines, kurz vor der

Abrißkante, sind die Umrisse des Altkornbestandes zu erkennen. Riegeleinteilung und die Riegeltemperaturen sind in Abb.8 enthalten.

Stein 4 (Einsatztemperatur 1370°C, Läuterbereich)

Der Stein ist in seiner gesamten Länge (30 cm) vorhanden. An der Ofenseite ist eine weiße Tridymitzone ausgebildet. 8 cm hinter der Ofenfront können Reste der Gefügemerkmale des ehemaligen Steines beobachtet werden. 14 cm hinter der Ofenfront beginnt der unveränderte Steinteil. Die Temperaturen der Riegel und die Riegeleinteilung können Abb. 9 entnommen werden.

Stein 5 (Einsatztemperatur 1160°C, Abstehbereich)

Der Stein ist vollständig erhalten. Es hat sich eine 5 cm tiefe, weiße Tridymitzone an der heißen Front des Steines ausgebildet. Gegen den unveränderten Steinteil ist sie von einem schmalen (0,5 cm), rötlich-weißen Saum abgegrenzt. Es sind nur die vorderen 22 cm untersucht worden. Riegeleinteilung und Temperaturprofil sind in Abb.10 dargestellt.

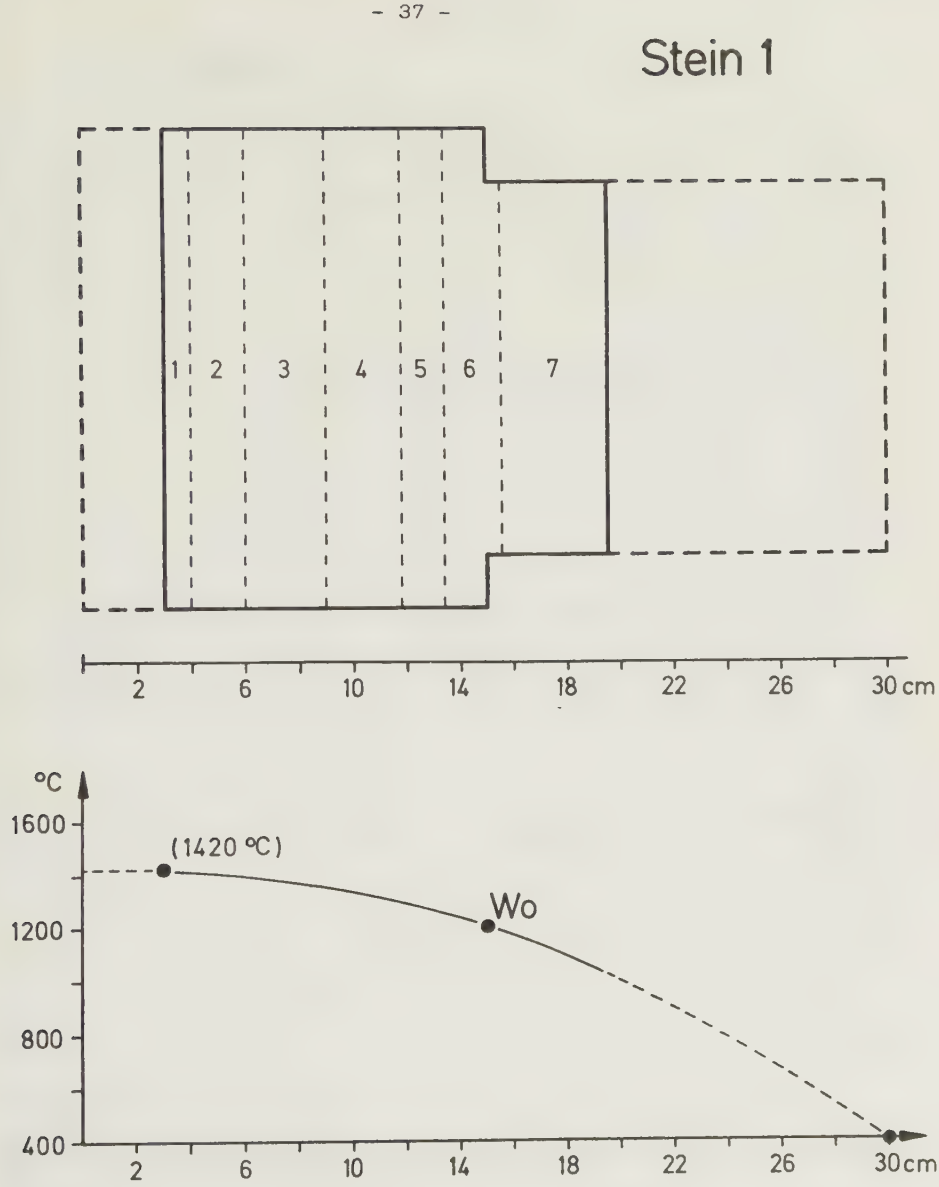


Abb.6: Riegeleinteilung der Steinscheibe von Stein 1 mit vermutetem Temperaturprofil.

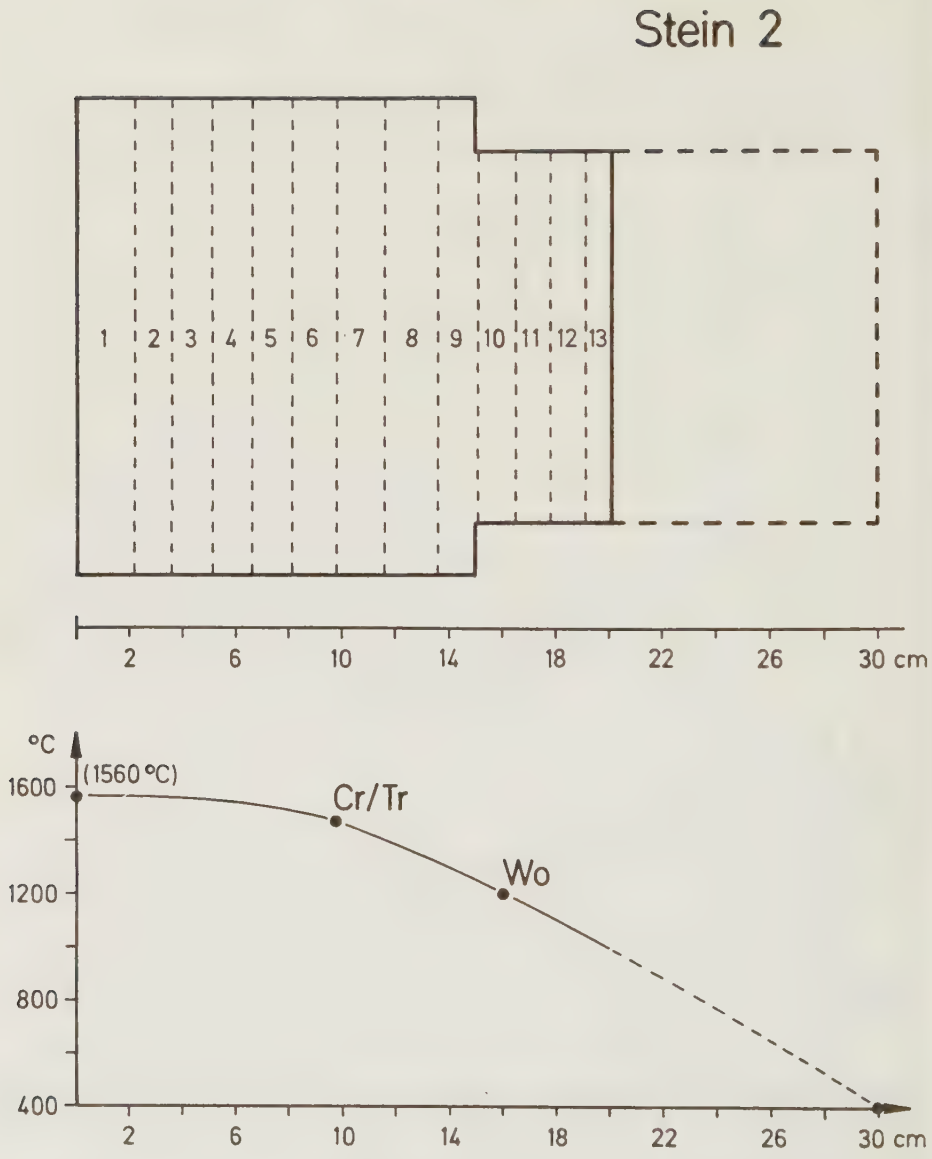


Abb.7 : Riegeleinteilung der Steinscheibe von Stein 2 mit vermutetem Temperaturprofil.

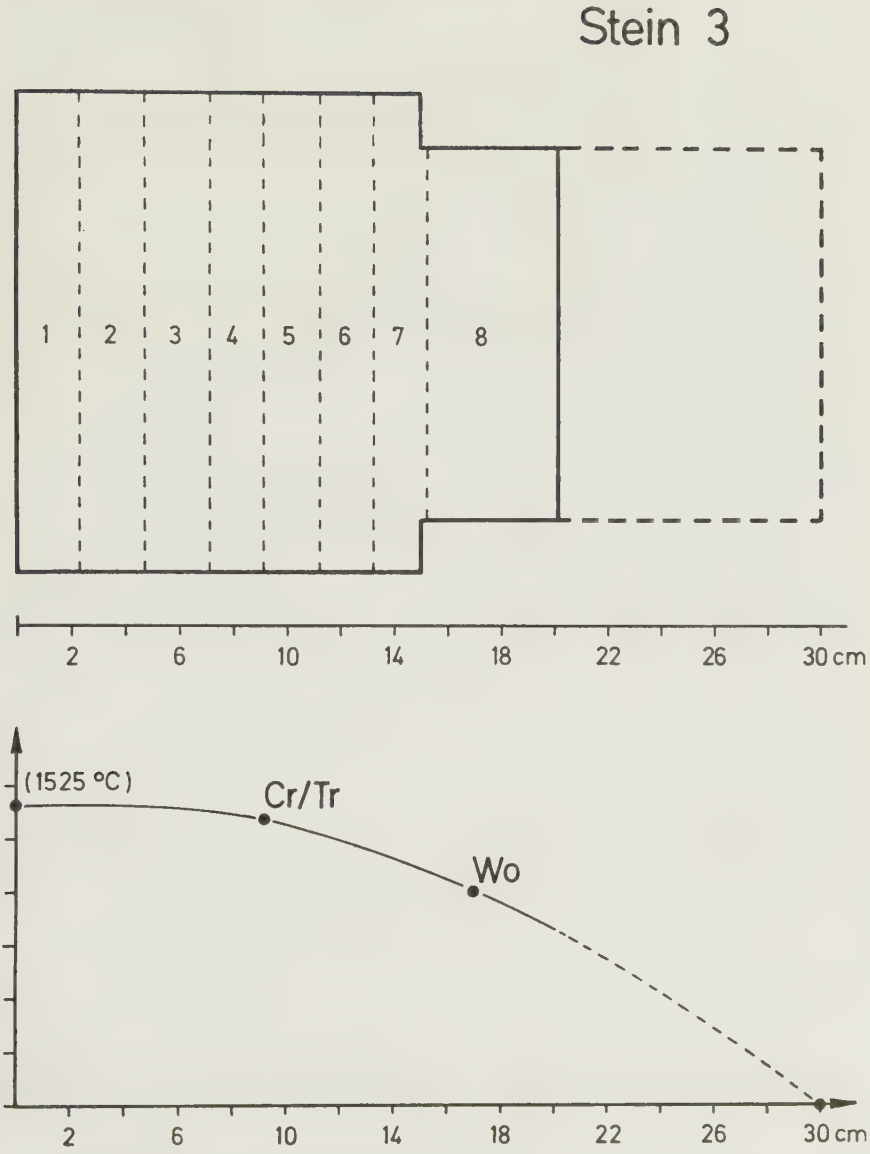


Abb.8: Riegeleinteilung der Steinscheibe von Stein 3 mit vermutetem Temperaturprofil.

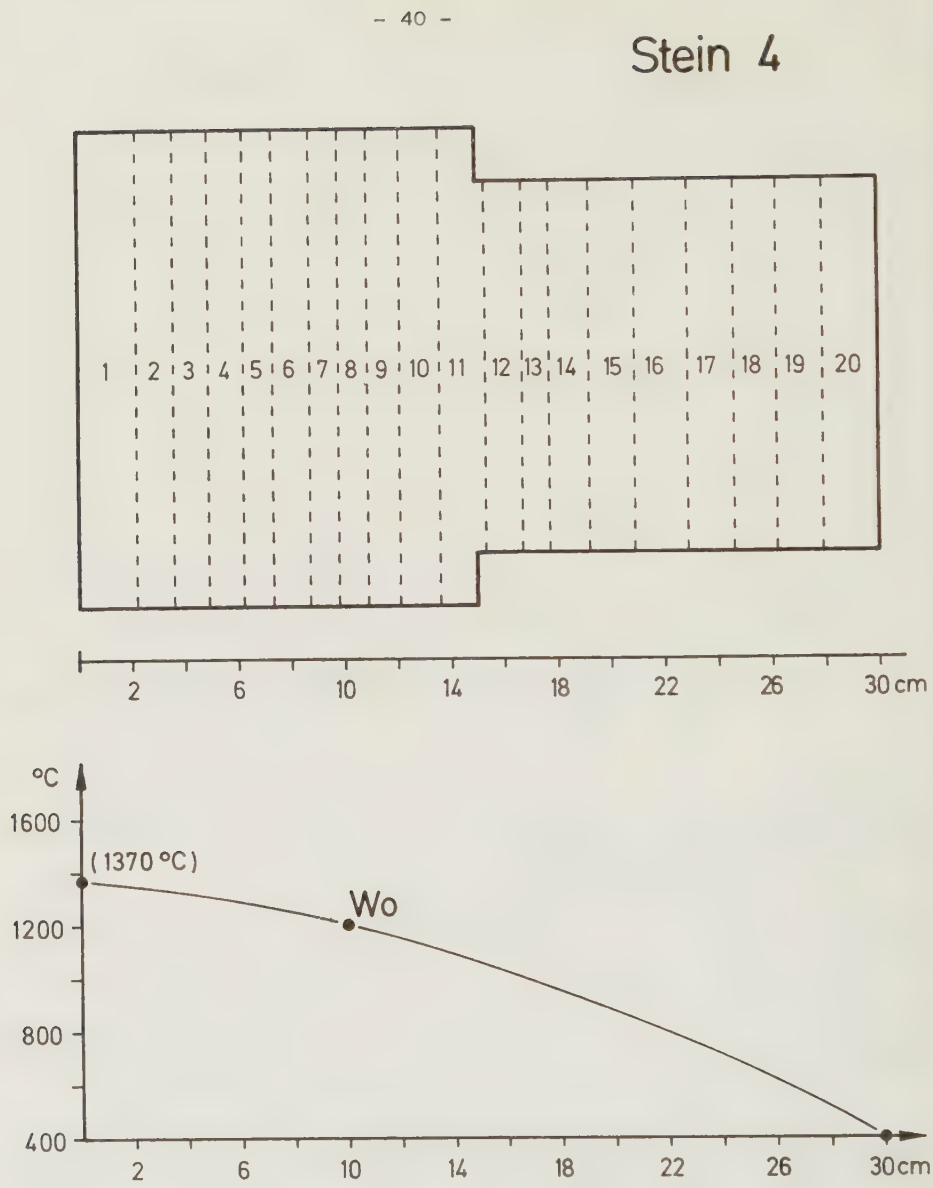


Abb.9: Riegeleinteilung der Steinscheibe von Stein 4 mit vermutetem Temperaturprofil.

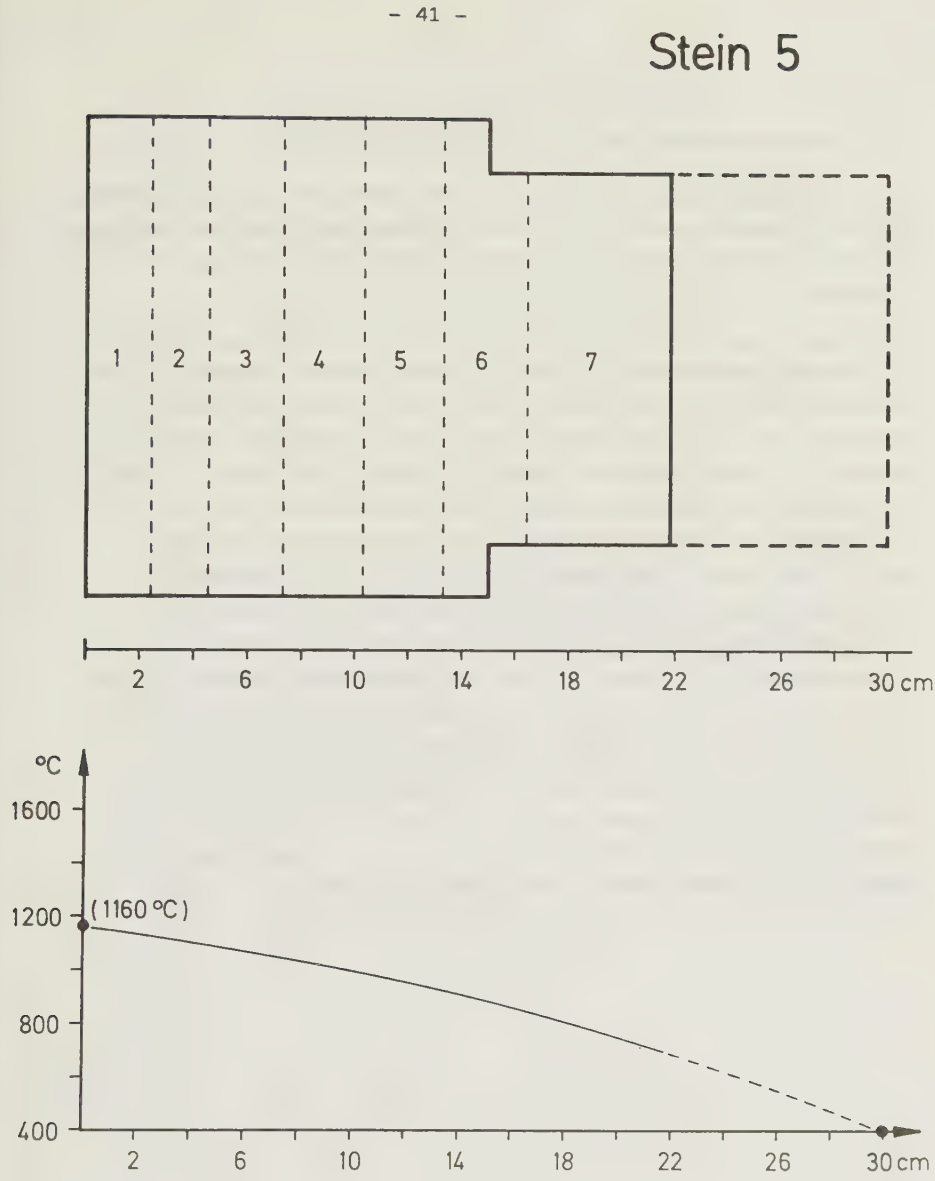


Abb.10: Riegeleinteilung der Steinscheibe von Stein 5 mit vermutetem Temperaturprofil.

5.2 Pauschalchemismus

Die chemischen Analysen der Riegelbereiche sind in den Tabellen 5 bis 9 zusammengefaßt. Die Daten beruhen auf Einzelbestimmungen. Die Größenordnung der zu erwartenden Fehler ist in Kap. 4.2.3 angegeben.

Im Einsatz haben in den Steinen betrachtliche chemische Verschiebungen stattgefunden. In den unveranderten Steinbereichen bestehen zwischen den Riegeln keine deutlichen chemischen Unterschiede (4.11 ff und 5.4 ff). Relativ zu den chemischen Werten in diesen Bereichen haben die Gehalte von TiO_2, Fe_2O_3 und CaO bei allen Steinen unmittelbar an der Ofenfront stark abgenommen. Im Übergangsbereich zum unveränderten Steinteil sind diese Komponenten angereichert. Bei allen Steinen ist eine Aufnahme von Natrium aus der Ofenrauchathmosphäre festzustellen. Das Ausmaß ist unterschiedlich. Bei Stein 1 im Einlegebereich des Gemenges war die Aufnahme am größten. Dieser Stein hat auch deutlich Magnesium aufgenommen. In Stein 2 ist daneben auch ein bedeutender Calcium-Zuwachs eingetreten.

Die Veränderungen des Pauschalchemismus' resultieren aus den Summen der Veränderungen des Mikrochemismus'. Da der Mikrochemismus untersucht wurde (Kap. 5.4), wird auf eine detaillierte Beschreibung oder graphische Darstellung der Verteilungsmuster des "Makrochemismus" verzichtet.

Tab. 5 : Pauschalchemische Zusammensetzung der Riegelbereiche von Stein 1.
Die Angaben sind in Gew.-%.

Riegel	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
SiO_2	95,3	95,0	93,5	92,2	91,8	90,1	90,5
TiO_2	0,06	0,10	0,22	0,54	0,80	1,49	1,77
Al_2O_3	0,12	0,21	0,29	0,63	0,65	0,70	0,68
Fe_2O_3	0,07	0,17	0,12	0,33	0,27	0,48	0,59
MgO	0,42	0,36	0,43	0,39	0,33	0,21	0,16
CaO	1,27	1,37	1,85	2,09	2,34	2,81	3,00
Na_2O	2,66	2,68	3,43	3,70	3,68	4,10	3,21
K_2O	0,11	0,11	0,12	0,13	0,13	0,14	0,12

Tab.6 : Pauschalchemische Zusammensetzung der Riegelbereiche von Stein 2.
Die Angaben sind in Gew.-%.

Riegel	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
SiO_2	98,5	97,6	96,6	95,5	95,7	94,8	94,7
TiO_2	0,17	0,41	0,50	0,65	0,78	0,91	0,98
Al_2O_3	0,40	0,29	0,29	0,49	0,46	0,48	0,46
Fe_2O_3	0,06	0,11	0,17	0,19	0,23	0,30	0,27
MgO	≤ 0,16	≤ 0,16	≤ 0,16	0,22	0,19	0,21	0,17
CaO	0,36	1,00	1,20	1,65	1,79	2,11	2,22
Na_2O	≤ 0,56	≤ 0,56	≤ 0,56	1,18	0,82	1,12	1,08
K_2O	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	0,06

Tab. 6 Fortsetzung.

Riegel	2.8	2.9	2.10	2.11	2.12	2.13
SiO_2	93,9	93,3	92,7	91,1	91,7	92,1
TiO_2	1,14	1,21	1,27	1,30	1,10	1,26
Al_2O_3	0,50	0,57	0,52	0,60	0,60	0,71
Fe_2O_3	0,38	0,50	0,56	0,64	0,56	0,68
MgO	0,17	≤ 0,16	≤ 0,16	≤ 0,16	0,19	≤ 0,16
CaO	2,54	2,98	3,48	3,88	4,75	3,50
Na_2O	1,33	1,25	1,25	1,53	1,03	1,24
K_2O	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06

Tab. 7: Pauschalchemische Zusammensetzung der Riegelbereiche von Stein 3.
Die Angaben sind in Gew.-%.

Riegel	3.1	3.2.	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
SiO_2	98,8	98,2	96,9	96,1	96,0	95,2	95,3	93,9
TiO_2	0,23	0,35	0,61	0,82	0,92	1,12	1,20	1,15
Al_2O_3	0,20	0,16	0,21	0,28	0,37	0,38	0,40	0,37
Fe_2O_3	0,17	0,13	0,21	0,27	0,32	0,36	0,47	0,40
MgO	≤ 0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16
CaO	0,29	0,72	1,28	1,45	1,44	1,89	2,35	2,27
Na_2O	≤ 0,56	≤0,56	0,72	0,97	0,87	1,03	1,26	1,04
K_2O	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06

Tab.8 : Pauschalchemische Zusammensetzung der Riegelbereiche von Stein 4.
Die Angaben sind in Gew.-%.

Riegel	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7
SiO_2	96,0	96,8	96,5	96,0	95,8	95,2	94,9
TiO_2	0,44	0,59	0,70	0,82	0,90	0,96	0,99
Al_2O_3	0,28	0,35	0,34	0,35	0,35	0,42	0,40
Fe_2O_3	0,20	0,18	0,23	0,25	0,26	0,31	0,31
MgO	≤ 0,16	≤ 0,16	≤ 0,16	≤ 0,16	≤ 0,16	≤ 0,16	≤ 0,16
CaO	1,54	1,04	1,30	1,63	1,86	2,08	2,17
Na_2O	1,27	0,90	0,71	0,81	0,88	0,85	1,03
K_2O	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06	≤ 0,06

Tab. 8: Fortsetzung.

Riegel	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	4.13	4.14
SiO_2	95,2	94,5	96,5	96,5	96,5	96,8	96,5
TiO_2	0,98	1,15	0,80	0,79	0 79	0,78	0,84
Al_2O_3	0,44	0,44	0,41	0,39	0,34	0,27	0,37
Fe_2O_3	0,30	0,44	0,26	0,26	0,28	0,26	0,27
MgO	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16
CaO	2,13	2,58	1,73	1,81	1,80	1,75	1,82
Na_2O	0,84	0,63	0,56	0,56	<0,56	0,56	0,56
K_2O	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06

Tab.8 : Fortsetzung.

Riegel	4.15	4.16	4.17	4.18	4.19	4.20
SiO_2	96,7	96,8	96,7	96,5	96,7	96,8
TiO_2	0,80	0,82	0,78	0,81	0,78	0,81
Al_2O_3	0,34	0,34	0,33	0,36	0,34	0,28
Fe_2O_3	0,30	0,07	0,20	0,26	0,32	0,25
MgO	≤0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16	≤0,16
CaO	1,80	1,75	1,79	1,86	1,76	1,83
Na_2O	≤0,56	≤0,56	≤0,56	≤0,56	≤0,56	≤0,56
K_2O	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,06

Tab. 9 : Pauschalchemische Zusammensetzung der Riegelbereiche von Stein 5.
Die Angaben sind in Gew.-%.

Riegel	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7
SiO_2	94,5	95,1	96,0	96,3	96,2	96,1	96,2
TiO_2	0,81	1,07	0,98	0,92	0,92	0,92	0,92
Al_2O_3	0,41	0,50	0,52	0,42	0,45	0,61	0,45
Fe_2O_3	0,24	0,37	0,34	0,34	0,34	0,31	0,36
MgO	0,16	$\leq$ 0,16	0,16	$\leq$ 0,16	$\leq$ 0,16	$\leq$ 0,16	$\leq$ 0,16
CaO	0,79	1,37	1,72	1,67	1,63	1,61	1,68
Na_2O	2,93	1,40	0,56	0,56	$\leq$ 0,56	$\leq$ 0,56	$\leq$ 0,56
K_2O	0,14	$\leq$ 0,06	$\leq$ 0,06	$\leq$ 0,06	$\leq$ 0,06	$\leq$ 0,06	$\leq$ 0,06

5.3 Phasenverband und Gefüge

5.3.1. Cristobalitzone

In der Cristobalitzone ist Cristobalit die einzige kristalline Phase. Die quantitative Röntgenphasenanalyse ergibt 90 bis 97 Gew.-% Cristobalitanteil. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen liegt bei s = $\pm$ 7 Gew.-% (s. a. Kap.4.2.2). Es koexistiert eine Glasphase. Qualitativ kann festgestellt werden, daß ihr Anteil an der Ofenseite der entsprechenden Steine geringer ist als im Grenzbereich zur Tridymitzone.

Bei mikroskopischer Beobachtung ist eine typische "Ballenstruktur" der Cristobalite zu erkennen (Abb. 11, Abb. 12). Die Ballen füllen den Raum eines ehemaligen Cristobalitgroßkornes aus. Bei den Großkörnern handelt es sich um kubischen Hochcristobalit. Er wandelte sich beim Abkühlen der Steine bei etwa 260°C displaziv in die tetragonale Tieftemperaturmodifikation um. Die Umwandlung ist mit einer Volumenverminderung von 4% verbunden. Durch die Volumenabnahme zerreißt der Großkristall in kleine Ballen (Ø ca. 20 µm).

Die Umrisse der ehemaligen Großkörner sind in Bereichen einheitlicher Temperaturbeanspruchung relativ gleichgroß. In Flächen senkrecht zum Temperaturgefälle sind die Körner rundlich-isometrisch mit einem Durchmesser von gut 500 µm. In Richtung des Temperaturgefälles sind die Körner ausgelängt (700 µm). Mit Annäherung an die Tridymitzone ist eine allmähliche Abnahme der Korndimensionen zu erkennen. Die Länge der Körner beträgt im Durchschnitt 400 µm.

Die ehemaligen Großkörner sind von Glasphase umsäumt (Abb.11, Abb.12). In den heißen Bereichen der Cristobalitzone sind die Säume 5 bis 12 µm breit und erweitern sich zur kühlen Seite bis zu 50 µm. Blasenräume in der Glasphase sind wie die Großkörner in Richtung des Temperaturgefälles ausgelängt. Das Gefüge kann als fluidal bezeichnet werden.

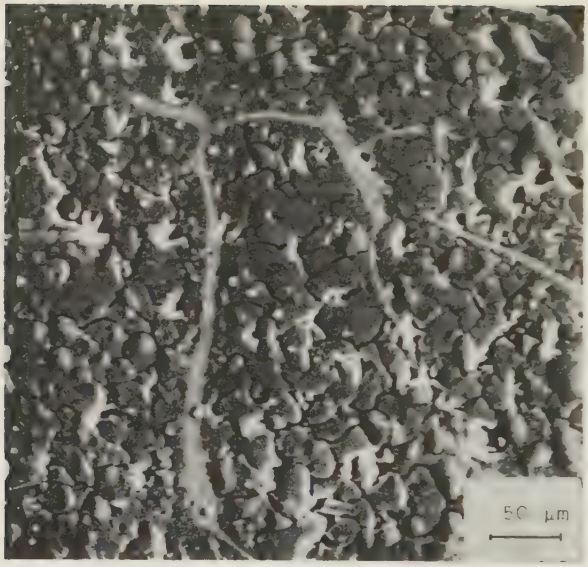


Abb.11: Rückstreuelektronenbild von Riegel 3.1 (Dünnschliff). Cristobalitgroßkörner mit Ballensprüngen (dunkelgrau) werden von Glasphase umsäumt (hellgrau). Der Temperaturgradient liegt in der Bildebene.

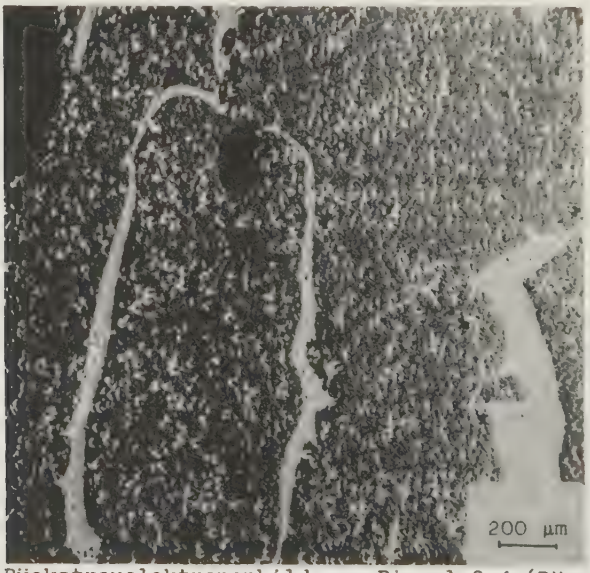


Abb.12: Rückstreuelektronenbild von Riegel 3.4 (Dünnschliff). Cristobalitgroßkörner mit Ballensprüngen (dunkelgrau) werden von Glasphase umsäumt (hellgrau). Der Temperaturgradient liegt in der Bildebene.

5.3.2 Tridymitzone

Tridymit ist in den heißen Bereichen der Tridymitzone der einzige kristalline Bestandteil. Die quantitativ ermittelten Anteile liegen zwischen 80 und 95 Gew.-% Tridymit. Das Reproduzierbarkeitsmaß liegt bei $\pm$ 7 Gew.-% (s.a.Kap. 4.2.2). Mit Annäherung an die untere Temperaturgrenze der Tridymitzone können neben Tridymit als wesentlichem Bestandteil auftreten:

1. α -Wollastonit und/oder β -Wollastonit
2. β -Wollastonit und/oder Titanit
3. β -Wollastonit, Titanit und Rutil
4. Titanit und Rutil

Ihr Anteil liegt nach mikroskopischen Untersuchungen schätzungsweise bei 5 bis 10 Vol.-%. Neben Tridymit existiert in allen Bereichen eine Glasphase.

Die Tridymite treten in zwei Kornformen und -größen auf. In den Hochtemperaturteilen bilden die Tridymite große, gleichförmige, flächige Bereiche (0,1 bis 0,5 mm). Die Felder sind durch die angrenzende Schmelze randlich korrodiert und haben rundlich-buchtige Formen angenommen (Abb.13). Im polarisierten Licht unter dem Mikroskop ist erkennbar, daß sie sich mosaikförmig zusammensetzen aus Tridymitbereichen unterschiedlicher Auslöschungsorientierung. Ab der Temperaturfläche von etwa 1260°C tritt neben die großkörnigen Tridymitfelder eine zweite Ausbildungsform. Eine wesentliche Unterscheidungsmöglichkeit ist durch die unterschiedliche Korngröße gegeben (5 bis 80µm). Daneben besitzt die kleinere Kornfraktion hypidiomorphe,leistige Flächenformen. Die Leisten sind nicht gleichmäßig mit den rundlich-buchtigen Tridymiten vermengt, sondern konzentrieren sich in Nestern (Abb.14). Die Tridymite, die sich an den Nesträndern befinden, sind im Durchschnitt größer als die des Nestinneren. Bei diesen Nestern handelt es sich um Kernzonen eines zuletzt umgewandelten Restquarzanteils des ungebrauchten

Steines. Auch makroskopisch können diese Nester unterschieden werden. Sie sind die ersten Anzeichen für den Übergang in den unveränderten Steinteil. Ihr Anteil wächst mit abnehmender Temperaturbeanspruchung.

Während die rundlich-buchtigen Tridymite immer im Kontakt mit Schmelzphase auftreten, kann in den Tridymitnestern kein Glas beobachtet werden. Die Glassäume um die korrodierten Tridymitflächen können unterschiedlich breit sein (25 bis 100µm). In Richtung des Temperaturgefälles ist eine leichte Auslängung der rundlich-buchtigen Tridymite zu erkennen.

Ebenfalls an das Vorhandensein von Glasphase gebunden ist das Auftreten der Wollastonitmodifikationen, von Titanit und von Rutil. Sie treten in gesetzmäßigen Kombinationen in aufeinanderfolgenden Steinbereichen neben Tridymit und Glas. Die Bildung dieser Phasen muß im wesentlichen bereits unter Einsatz der Steine und nicht beim endgültigen Abkühlen stattgefunden haben. Als Argumente dafür werden angesehen:

1. Es besteht eine scharfe räumliche Trennung der Kristallisationsbereiche,
2. die Kristalle zeigen typische, hypidiomorphe Flächenformen,
3. die Kristallisation beginnt bei den Steinen 1,2,3 und 4 bei vergleichbaren Temperaturflächen (1280°C bis 1230°C),
4. die Reihenfolge der Kristallisationsbereiche ist bei den Steinen 1,2,3 und 4 gleich.

Im höchsttemperierten Bereich zwischen 1280°C und 1230°C findet eine Kristallisation von α-Wollastonit statt. Die Kristalle sind nadelig gefiedert und zeigen Doppelbrechung (Interferenzfarbe gelb 1.Ordnung). Ihre Lichtbrechung ist höher als die des umgebenden Glases. Mit der Mikrosonde konnte der Wollastonitchemismus nachgewiesen werden. Die Morphologie der Kristalle entspricht der von FREUND (1965) angegebenen typischen Form von α-Wollastonit (Abb.15).

In einem darauffolgenden, niedriger temperierten Steinbereich löst die Kristallisation von β-Wollastonit die seiner α-Form ab. Die Grenze ist mikroskopisch scharf ausgebildet. Übertragen auf einen Dünnschliff ist der Kristallisationswechsel in einem Streifen von maximal 1 cm überschritten. Für diesen Streifen wurde eine Einsatztemperatur von 1200°C angenommen (Kap.3.3), die der Inversionstemperatur von α-Wollastonit in β-Wollastonit entspricht. Die β-Form hat hypidiomorphe tafelige Flächen ausgebildet (Abb.16). Die Interferenzfarben liegen im Bereich der 2.Ordnung. Mit fortschreitend abnehmender Temperatur der Steinbereiche kann neben β-Wollastonit Titanit beobachtet werden. Stellenweise ist seine typische Rautenform ausgebildet (Abb.17). Parallel zur Titanitbildung fand eine Kristallisation von SiO_2-Dendriten aus der Glasphase statt. Die beiden kristallinen Phasen sind miteinander vermengt. In keiner Probe kann beobachtet werden, das das Kristallitgemenge von Wollastonit umschlossen ist, oder Verwachsungen mit diesem vorliegen. Es muß daraus geschlossen werden, daß die Kristallisation von Wollastonit und dem Titanit-SiO_2-Dendrit-Gemenge nicht gleichzeitig stattfand. Bei den SiO_2-Dendriten handelt es sich vermutlich um Cristobalit (FLÖRKE, 1982 mündliche Mitteilung). Dies kann aufgrund der oktaedrisch ausgebildeten Kristallskelette bzw. der aus oktaedrischen Kristallskeletten gebildeten Dendriten (Abb.16) angenommen werden. Aus diesem Stadium heraus kann erst das Tridymitwachstum erfolgen. Die Cristobalitdentrite heilen dann zu flächigen Tridymitkristallen aus (FLÖRKE, 1959,1967).

Spätestens ab dem Bereich, wo die ersten Restquarzkörner mikroskopisch zu erkennen sind, drängt eine Rutilkristallisation die Bildung von Titanit zurück. Hier fällt besonders eine Bestäubung der SiO_2-Modifikationen mit winzigen Rutilnadeln und -schuppen auf (2 bis 5 µm). Aus den bestäubten Bereichen ragen rutilfreie Restquarzkörner des ehemaligen Grobkornes.

Die beschriebene Reihenfolge der Kristallisationsbereiche ist bei den Steinen 1,2,3 und 4 ausgebildet. In Stein 5 fehlt

die Wollastonitfront. Etwa 4 cm hinter der Ofenseite des Steines setzte eine Titanitkristallisation ein, dichtgefolgt von einem Bereich, in dem Rutil den Titanitanteil zurückdrängte.

5.3.3 Unveränderter Steinteil

Die äußerliche Übereinstimmung des unveränderten Steinteils mit einem ungebrauchten Silikastein bestätigt sich im Phasenbestand und im Gefüge. Das ehemalige Feinkorn ist vollständig tridymitisiert. Der Tridymit zeigt leistige oder speerspitzenartige Zwillingsquerschnitte (5 bis 20 µm). In den Zwickeln zwischen den Tridymiten befindet sich ein Gemenge aus Kalksilikatphasen, das sich nicht weiter spezifizieren läßt. Die ehemaligen gröberen Kornanteile, in denen der Abbau der Ausgangsquarze nicht vollständig abgelaufen ist, zeigen nur randlich Übergänge in tridymitisierte Bereiche. Zwischen den Restquarzen und diesen Bereichen liegt eine submikroskopisch feine Reaktionszone. Die Gefügebestandteile besitzen keine bevorzugte Einregelungsrichtung. Die quantitativen Phasenanalysen ergeben:

Cristobalit	40 bis 45 Gew.-%
Tridymit	19 bis 25 Gew.-%
Quarz	15 bis 18 Gew.-%

Abb.13: Dünnschliffaufnahme bei polarisiertem Licht von Riegel 6.6. Rundlich-buchtige Tridymitfelder mit unterschiedlicher Auslöschungsorientierung (weiß bis dunkelgrau) werden von Glasphase umsäumt. Der Temperaturgradient liegt in der Bildebene.

Abb.14: Dünnschliffaufnahme bei polarisiertem Licht von Riegelbereich 4.7. Es grenzt ein Tridymitnest der kleinen Kornfraktion mit hypidiomorphen Flächenformen an rundlich-buchtige Tridymitflächen. Der Temperaturgradient liegt in der Bildebene.

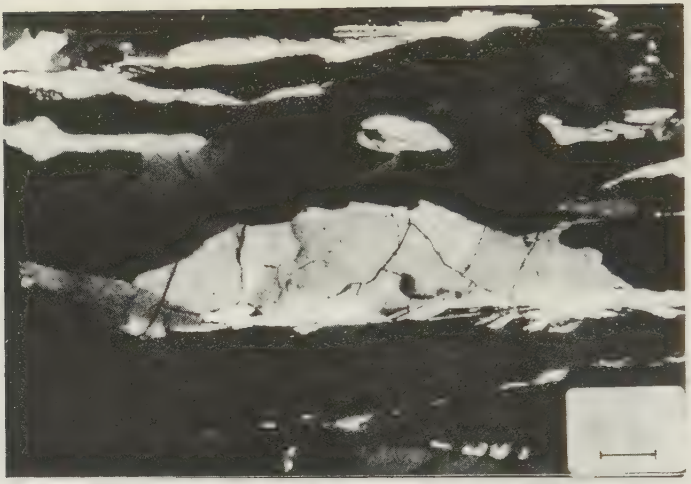


Abb.15: Dünnschliffaufnahme bei polarisiertem Licht von Riegel 2.9. Tridymitfelder und Glasphase sind grau bis schwarz. Aus der Glasphase kristallisiert α-Wollastonit (weiß). Der Temperaturgradient liegt in der Bildebene.

Abb.16: Rückstreuelektronenbild von Riegel 2.10 (Anschliff). Tafelige β-Wollastonitflächen (hellgrau) und Cristobalit- bzw. zu Tridymit ausgeheilte Dendrite (dunkelgrau) sind von Glasphase (mittelgrau) umgeben. Der Temperaturgradient liegt senkrecht zur Bildebene.

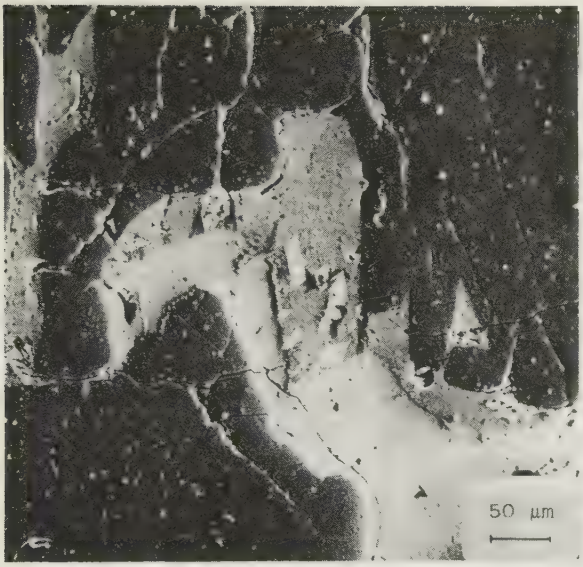


Abb. 17: Rückstreuelektronenbild von Riegel 2.12. Große, weiße β-Wollastonitflächen, kleine, hypidiomorphe, weiße Titanitkörner und Cristobalit- bzw. zu Tridymit aus geheilte Dentrite (dunkelgrau) sind von Glasphase (mittelgrau) umgeben. Rundlich-buchtige Tridymitfelder begrenzen die Glasschliere. Der Temperaturgradient liegt senkrecht zur Bildebene.

5.4 Mikrochemismus

5.4.1 Kristalline SiO_2-Modifikationen

5.4.1.1 Cristobalitzone

Von den Cristobalitzonen wurden die Riegel 2.1, 2.6, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5 mikrochemisch untersucht. Die Mittelwerte der Cristobalitanalysen und deren Schwankungsbreiten ausgedrückt durch die Standardabweichung sind in Tab.10 zusammengefaßt. Die Anzahl der Analysen, die in den Mittelwerten enthalten ist, steht neben der Riegelnummer.

In den Cristobaliten konnten neben SiO_2 als Fremdbeimengungen TiO_2, Al_2O_3 und Na_2O nachgewiesen werden. In den heißen Bereichen der Zonen bewegen sich die Gehalte unterhalb oder nahe der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens (s.a.Kap.4.2.4.2). Erst in Cristobaliten von den Riegeln 2.6, 3.4 und 3.5 liegen die Konzentrationen aller drei Komponenten deutlich über den Nachweisgrenzen. Ihre Anteile liegen für TiO_2 zwischen 0,27 und 0,32 Gew.-%, für Al_2O_3 zwischen 0,16 und 0,23 Gew.-% und für Na_2O zwischen 0,11 und 0,14 Gew.-%.

5.4.1.2 Tridymitzone

Von Tridymiten liegen Analysendaten vor von den Riegeln:

1.1, 1.4, 1.7;
2.6, 2.8, 2.9, 2.10, 2.12, 2.13;
3.5, 3.6, 3.7, 3.8;
4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9;
5.1, 5.2, 5.3.

Die Mittelwerte und die dazugehörigen Standardabweichungen sind in Tab.11 zusammengestellt. In Übereinstimmung mit den Messungen in den Cristobalitzonen können in den Tridymiten als Fremdbeimengungen Gehalte von TiO_2, Al_2O_3 und Na_2O gemessen werden.

Die Summe der Verunreinigungen liegt am kalten Ende der Tridymitzone zwischen 0,8 Gew.-% und 0,9 Gew.-% und damit in gleicher Höhe, wie SCHNEIDER et al.(1980) in Tridymiten eines Silikaborglaswannensteines fanden. Am heißen Ende der Tridymitzonen sind unterschiedliche Einbaugehalte meßbar, je nachdem ob sich vor der Tridymitzone eine Cristobalitzone ausgebildet hatte oder nicht.

In den Riegeln 1.1 und 4.1 liegen Beimengungen unterhalb der Nachweisgrenze. In 2.6 und 3.5 ist bereits mit Einsetzen der Tridymitzonen ein Fremdgehalt von 0,7 Gew.-% bzw. 0,6 Gew.-% festzustellen. In Riegel 5.1 liegt ein möglicher Gehalt von TiO_2 unterhalb der Nachweisgrenze und die Summe der Verunreinigungen von Al_2O_3 und Na_2O beträgt 0,3 Gew.-%.

Stein 1 :

In Riegel 1.4 können deutliche Fremdgehalte von Al_2O_3 (0,14 Gew.-%) und Na_2O (0,11 Gew.-%) gemessen werden. Erst in Riegel 1.7 sind deutliche Mengen von TiO_2 (0,20 Gew.-%) neben 0,33 Gew.-% Al_2O_3 und 0,20 Gew.-% Na_2O nachweisbar.

Stein 2 :

In Riegel 2.6 liegt der Fremdgehalt von TiO_2 bei 0,27 Gew.-% neben 0,23 Gew.-% Al_2O_3 und 0,12 Gew.-% Na_2O. In 2.8 ist der TiO_2-Gehalt auf 0,33 Gew.-% gestiegen; Al_2O_3 ist mit 0,23 Gew.-% und Na_2O mit 0,12 Gew.-% vertreten. Die Anteile von TiO_2 und Al_2O_3 sinken in 2.9 auf 0,21 Gew.-% bzw. 0,18 Gew.-%. Na_2O ist mit 0,12 Gew.-% nachgewiesen. In Riegel 2.10 steigt der TiO_2-Gehalt auf 0,27 Gew.-% und in 2.12 auf 0,29 Gew.-%. Die entsprechenden Al_2O_3- und Na_2O-Beimengungen liegen bei 0,29 Gew.-% (Al_2O_3) und 0,18 Gew.-% (Na_2O) bzw. 0,35 Gew.-% (Al_2O_3) und 0,20 Gew.-% (Na_2O). In Riegel 2.13 fällt der TiO_2-Gehalt auf einen Wert nahe der Nachweisgrenze. Al_2O_3 ist im Mittel mit 0.37 Gew.-% vertreten und Na_2O mit 0,27 Gew.-%.

Stein 3 :

Bei den Fremdgehalten der Tridymite von Stein 3 kann mit fallender Temperaturbeanspruchung keine deutliche Zu- oder Abnahme festgestellt werden. Die Werte liegen in Riegel 3.5 mit 0,32 Gew.-% TiO_2, 0,18 Gew.-% Al_2O_3 und 0,13 Gew.-% Na_2O in etwa gleicher Höhe vor wie in 3.8 mit 0,31 Gew.-% TiO_2, 0,20 Gew.-% Al_2O_3 und 0,15 Gew.-% Na_2O.

Stein 4 :

In Stein 4 kann für die drei chemischen Komponenten ab Riegel 4.1, in dem die Gehalte unter der Nachweisgrenze liegen, eine stetige Zunahme bis in den Riegelbereich 4.9 mit 0,36 Gew.-% TiO_2, 0,30 Gew.-% Al_2O_3 und 0,22 Gew.-% Na_2O festgestellt werden.

Stein 5 :

Die Gehalte von TiO_2 liegen in Riegel 5.1 unter der Nachweisgrenze. In 5.2 steigt der Anteil auf 0,28 Gew.-%. In 5.3 liegt der Wert bei 0,23 Gew.-%. Die Gehalte von Al_2O_3 und Na_2O steigen ausgehend von 5.1 (0,18 Gew.-% Al_2O_3 und 0,15 Gew.-% Na_2O) mit fallender Temperaturbeanspruchung an. In Riegel 5.3 liegen die Konzentrationen bei 0,35 Gew.-% Al_2O_3 und 0,25 Gew.-% Na_2O.

5.4.1.3 Unveränderter Steinteil

Die Restquarze des unveränderten Steinteils enthalten keine nachweisbaren Fremdbeimengungen. In den Reaktionszonen können Gehalte von Al_2O_3 und/oder TiO_2 nachgewiesen werden. Sie können in einem breiten Bereich schwanken. Stellenweise liegen sie im Bereich der Nachweisgrenzen. Dann wieder sind Gehalte über 1 Gew.-% zu messen. Einige typische Analysen sind in Tab.8 aufgeführt. Den Tridymiten des ehemaligen Feinkornanteils

kann ein definierter Fremdgehalt an TiO_2, Al_2O_3 und Na_2O zugeordnet werden(Tab.12). Die Konzentrationsbereiche liegen für TiO_2 zwischen 0,3 Gew.-% und 0,5 Gew.-%, für Al_2O_3 zwischen 0,2 Gew.-% und 0,3 Gew.-% und für Na_2O zwischen 0,13 Gew.-% uns 0,20 Gew.-%.

Tab.10: Chemismus der Cristobalite in den Cristobalitzonen (Gew.-%). Angegeben sind Mittelwert ($\bar{X}$), Standardabweichung (s) und Anzahl der in den Mittelwert eingegangenen Analysen. Die Temperaturen sind aus den Profilen (Abb.7, Abb.8) abgeschätzt.

Stein 2

Riegel	2.1		2.6	
T °C	1550		1470	
	$\bar{X}$(18)	$\pm$s	$\bar{X}$(14)	$\pm$s
SiO_2	99,6	0,2	99,2	0,1
TiO_2	$\leq$ 0,20		0,27	0,04
Al_2O_3	$\leq$ 0,13		0,23	0,04
Na_2O	$\leq$ 0,08		0,12	0,02

Stein 3

Riegel	3.1		3.2		3.3		3.4		3.5	
T °C	1510		1500		1490		1480		1470	
	$\bar{X}$(41)	$\pm$s	$\bar{X}$(33)	$\pm$s	$\bar{X}$(21)	$\pm$s	$\bar{X}$(15)	$\pm$s	$\bar{X}$(21)	$\pm$s
SiO_2	99,6	0,1	99,5	0,1	99,6	0,1	99,4	0,2	99,3	0,1
TiO_2	$\leq$ 0,20		$\leq$ 0,20		$\leq$ 0,20		0,29	0,03	0,32	0,05
Al_2O_3	$\leq$ 0,13		0,15	0,03	0,14	0,03	0,16	0,01	0,18	0,02
Na_2O	$\leq$ 0,08		$\leq$ 0,08		$\leq$ 0,08		0,11	0,02	0,14	0,02

Tab.11: Chemismus der Tridymite in den Tridymitzonen (Gew.-%). Angegeben sind Mittelwert ($\bar{X}$), Standardabweichung (s) und die Anzahl der in den Mittelwert eingegangenen Analysen. Die Temperaturen sind aus den Profilen (Abb.6 , Abb.7, Abb.8, Abb.9, Abb.10)abgeschätzt.

Stein 1

Riegel	1.1		1.4		1.7	
T °C	1420		1320		1140	
	$\bar{X}$(23)	$\pm$s	$\bar{X}$(12)	$\pm$s	$\bar{X}$(26)	$\pm$s
SiO_2	99,8	0,2	99,7	0,1	99,2	0,1
TiO_2	$\leq$ 0,20		$\leq$ 0,20		0,20	0,01
Al_2O_3	$\leq$ 0,13		0,14	0,03	0,33	0,05
Na_2O	$\leq$ 0,08		0,11	0,02	0,20	0,01

Stein 2

Riegel	2.6		2.8		2.9		2.10		2.12		2.13	
T °C	1470		1350		1280		1200		1100		1050	
	$\bar{X}$(14)	$\pm$s	$\bar{X}$(12)	$\pm$s	$\bar{X}$(23)	$\pm$s	$\bar{X}$(39)	$\pm$s	$\bar{X}$(13)	$\pm$s	$\bar{X}$(10)	$\pm$s
SiO_2	99,2	0,3	99,3	0,05	99,5	0,2	99,3	0,2	98,9	0,3	99,1	0,3
TiO_2	0,27	0,04	0,33	0,03	0,21	0,03	0,27	0,04	0,29	0,04	$\leq$ 0,20	
Al_2O_3	0,23	0,07	0,23	0,03	0,18	0,01	0,29	0,04	0,35	0,09	0,37	0,09
Na_2O	0,12	0,04	0,12	0,01	0,12	0,01	0,18	0,02	0,20	0,03	0,27	0,05

Tab.11: Fortsetzung

Stein 3

Riegel	3.5		3.6		3.7		3.8	
T °C	1440		1400		1350		1250	
	$\bar{X}(22)$	$\pm s$	$\bar{X}(21)$	$\pm s$	$\bar{X}(26)$	$\pm s$	$\bar{X}(22)$	$\pm s$
SiO_2	99,3	0,1	99,3	0,1	99,3	0,1	99,3	0,1
TiO_2	0,32	0,03	0,34	0,03	0,33	0,03	0,31	0,04
Al_2O_3	0,18	0,03	0,19	0,02	0,20	0,02	0,20	0,02
Na_2O	0,13	0,03	0,13	0,02	0,14	0,02	0,15	0,03

Stein 4

Riegel	4.1		4.3		4.5		4.7		4.9	
T °C	1360		1330		1290		1225		1140	
	$\bar{X}(20)$	$\pm s$	$\bar{X}(20)$	$\pm s$	$\bar{X}(20)$	$\pm s$	$\bar{X}(15)$	$\pm s$	$\bar{X}(22)$	$\pm s$
SiO_2	99,7	0,1	99,4	0,1	99,3	0,1	99,3	0,3	99,0	0,3
TiO_2	$\leq$ 0,20		$\leq$ 0,20		0,25	0,04	0,28	0,04	0,36	0,07
Al_2O_3	$\leq$ 0,13		0,18	0,03	0,20	0,02	0,21	0,03	0,30	0,08
Na_2O	$\leq$ 0,08		0,14	0,02	0,14	0,02	0,14	0,02	0,22	0,06

Tab.11: Fortsetzung

Stein 5

Riegel	5.1		5.2		5.3	
T °C	1140		1125		1070	
	$\bar{x}$(47)	$\pm$s	$\bar{x}$(20)	$\pm$s	$\bar{x}$(32)	$\pm$s
SiO_2	99,6	0,2	99,0	0,2	99,1	0,2
TiO_2	$\leq$ 0,20		0,28	0,03	0,23	0,03
Al_2O_3	0,18	0,03	0,32	0,05	0,35	0,08
Na_2O	0,15	0,04	0,23	0,04	0,25	0,05

Tab.12: Mikrochemische Analysen von Phasen des unveränderten Steinteils (Gew.-%).

Riegel	5.4		5.7		4.10	
Quarz	$\bar{X}(17)$	$\pm s$	$\bar{X}(15)$	$\pm s$	$\bar{X}(14)$	$\pm s$
SiO_2	99,9	0,1	99,9	0,1	99,9	0,1
TiO_2	$\leq$ 0,20		$\leq$ 0,20		$\leq$ 0,20	
Al_2O_3	$\leq$ 0,13		$\leq$ 0,13		$\leq$ 0,13	
Na_2O	$\leq$ 0,08		$\leq$ 0,08		$\leq$ 0,08	

Riegel	4.10	4.10	4.10
Reaktionssaum	Einfachbestimmungen		
SiO_2	99,0	99,4	98,6
TiO_2	$\leq$ 0,20	0,26	1,0
Al_2O_3	0,690	0,22	$\leq$ 0,13
Na_2O	$\leq$ 0,08	$\leq$ 0,08	$\leq$ 0,08

Riegel	4.10	5.4	5.7
Reaktionssaum	Einfachbestimmungen		
SiO_2	99,7	99,3	99,6
TiO_2	$\leq$ 0,20	0,56	$\leq$ 0,20
Al_2O_3	0,18	$\leq$ 0,13	0,32
Na_2O	$\leq$ 0,08	$\leq$ 0,08	0,08

Riegel	4.10		5.7		5.5	
Tridymit	$\bar{X}(20)$	$\pm s$	$\bar{X}(19)$	$\pm s$	$\bar{X}(49)$	$\pm s$
SiO_2	99,2	0,2	99,1	0,5	99,3	0,2
TiO_2	0,33	0,06	0,5	0,1	0,4	0,1
Al_2O_3	0,27	0,08	0,2	0,1	0,16	0,06
Na_2O	0,13	0,03	0,17	0,06	0,13	0,03

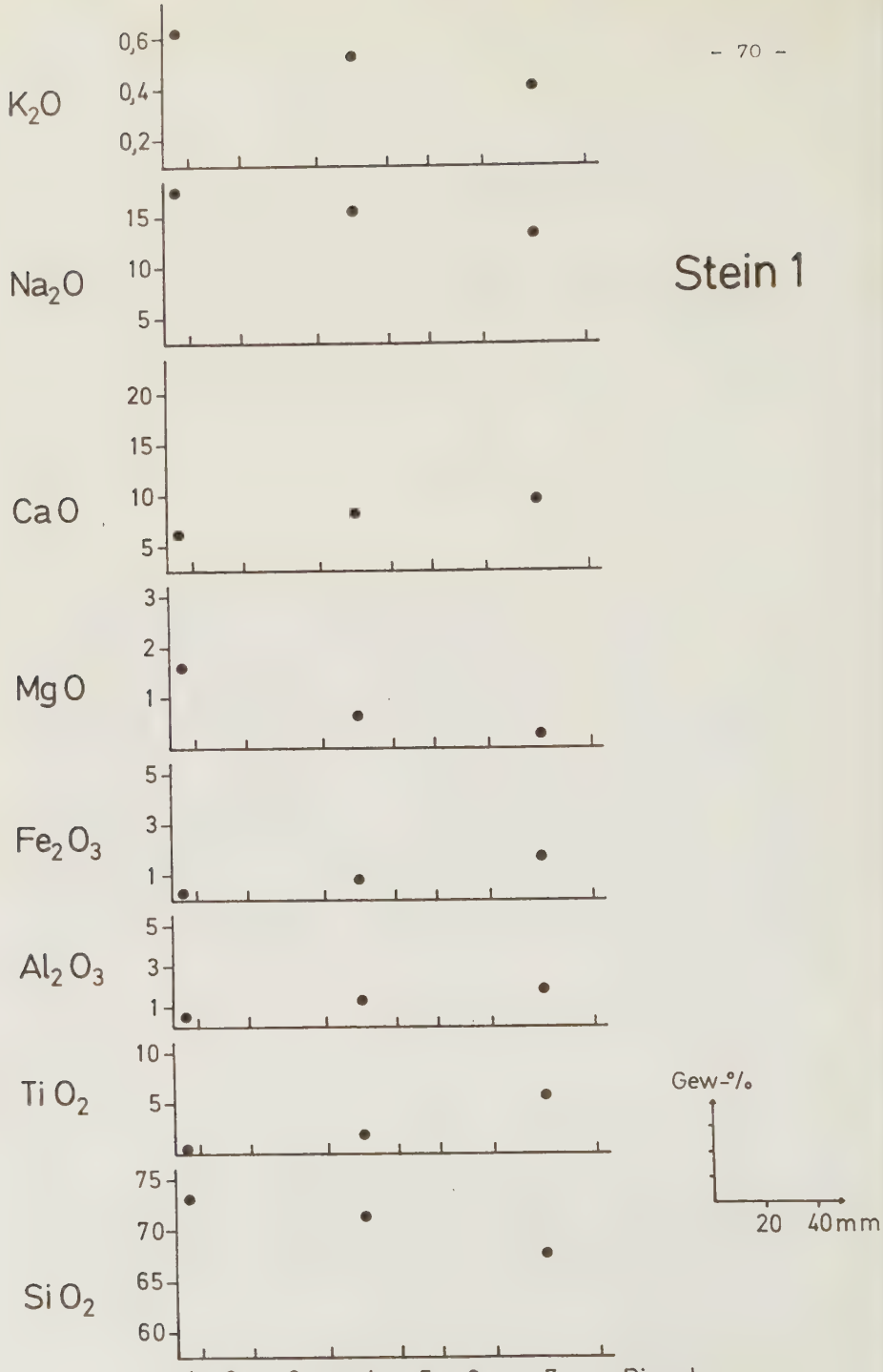
5.4.2 Glasphase

Die Veränderung des Glasphasenchemismus von den Cristobalit- und Tridymitzonen mit zunehmender Entfernung von der Ofenfront der Steine ist in Abb. 18 dargestellt. Die entsprechenden chemischen Werte sind in Tabellen 13 bis 17 angegeben. Es liegen Daten vor von den Riegelbereichen:

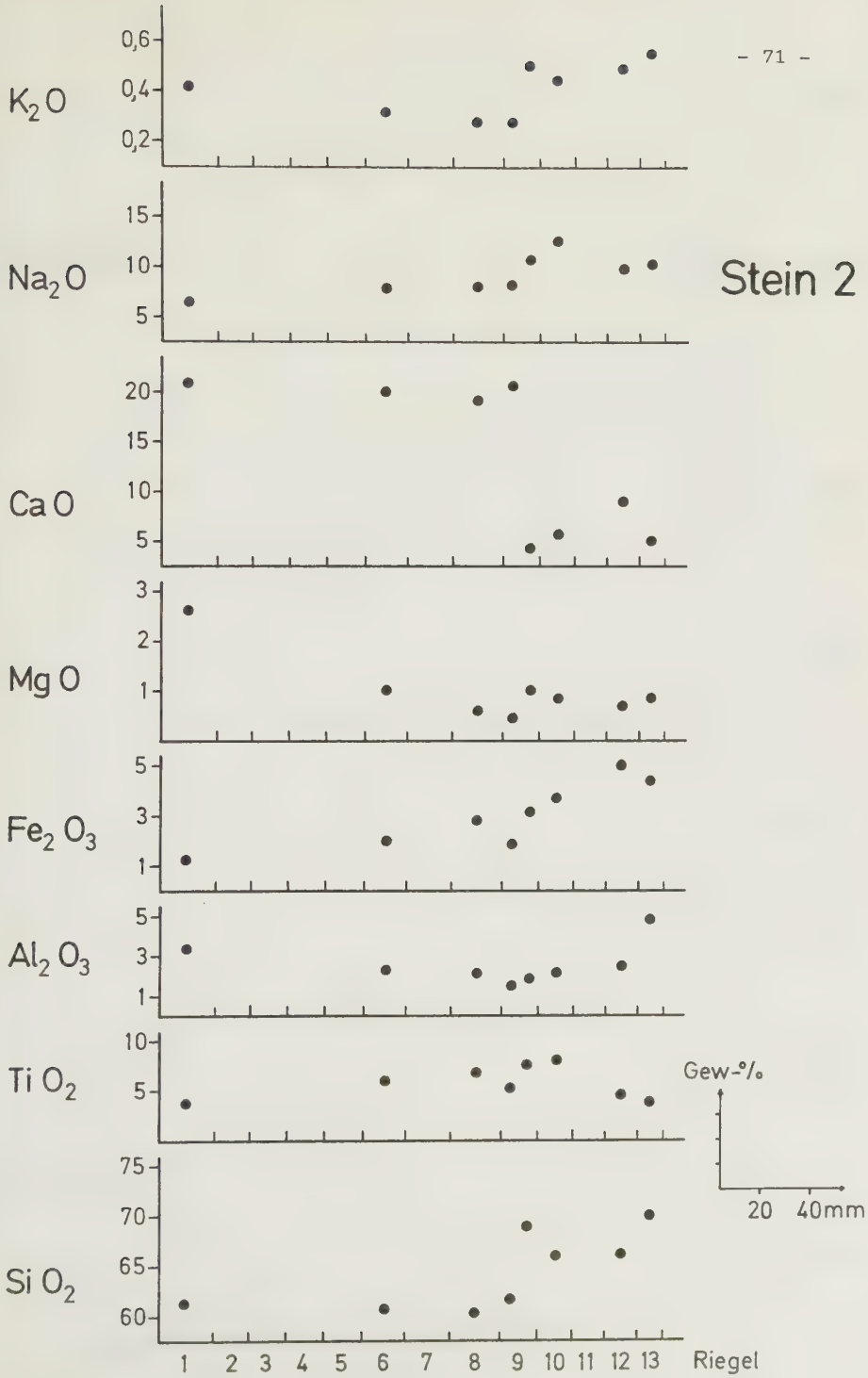
1.1, 1.4, 1.7;
2.1, 2.6, 2.8, 2.9, 2.12, 2.13;
3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8;
4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9;
5.1, 5.2, 5.3.

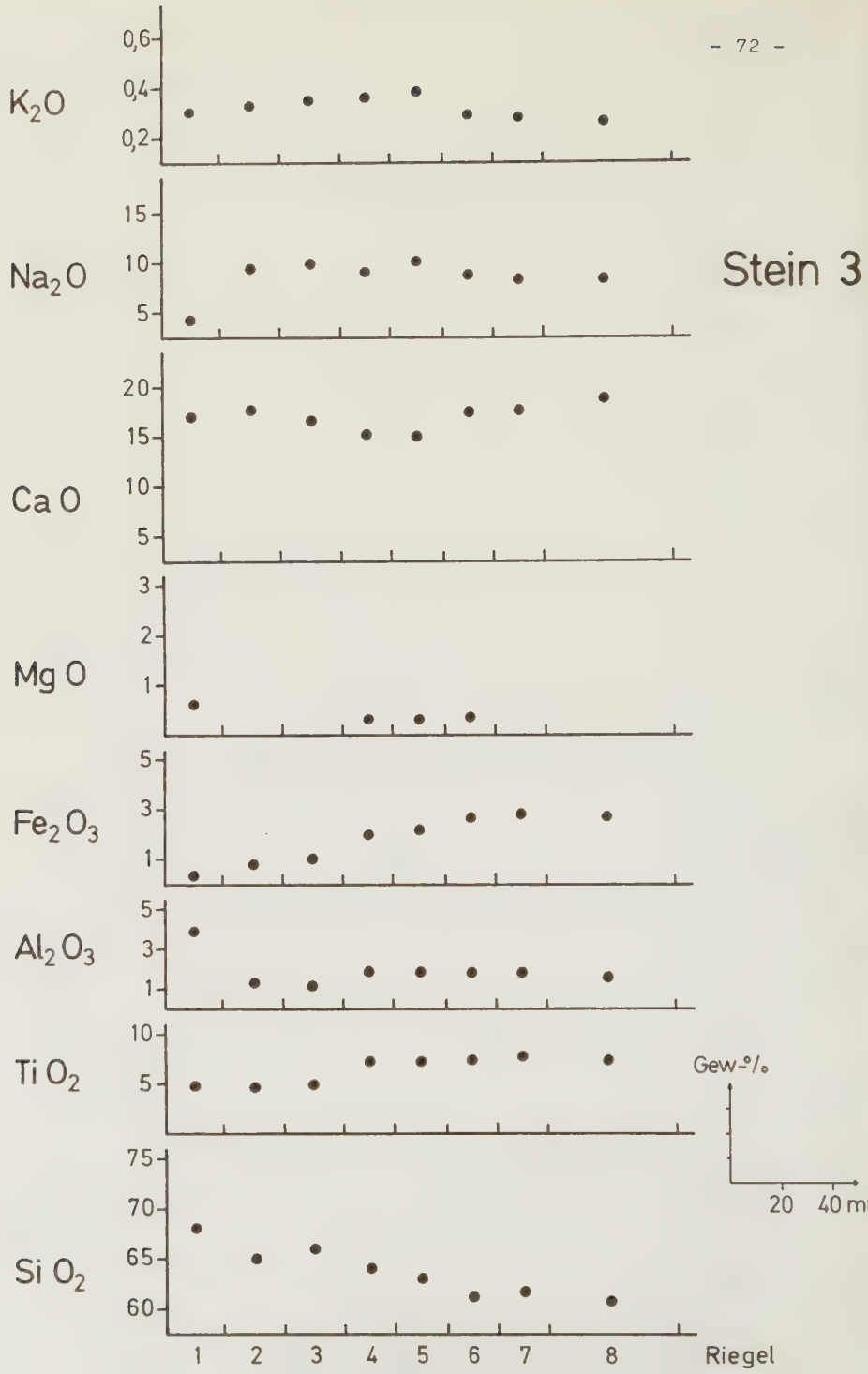
Überschlagsmäßig ist festzustellen, daß die Gehalte von TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und CaO mit sinkender Temperaturbeanspruchung der Steinbereiche ansteigen. Entsprechend gegenläufig verhält sich der SiO_2- und K_2O-Anteil. Für Na_2O und MgO ist in den untersuchten Steinen kein einheitliches Verhalten zu erkennen. Die Kristallisation von Wollastonit macht sich in den Analysenwerten der Riegelbereiche 2.9ff und 4.9 bemerkbar. Sie äußert sich in einer starken CaO-Abnahme, in dem Ansteigen der Gehalte unverbrauchter Komponenten und in den großen Standardabweichungen der Analysenmittelwerte. Die Kristallisation von Titanit macht sich ab den Riegelbereichen 2.12 und 5.3 bemerkbar (Abnahme der TiO_2-Gehalte).

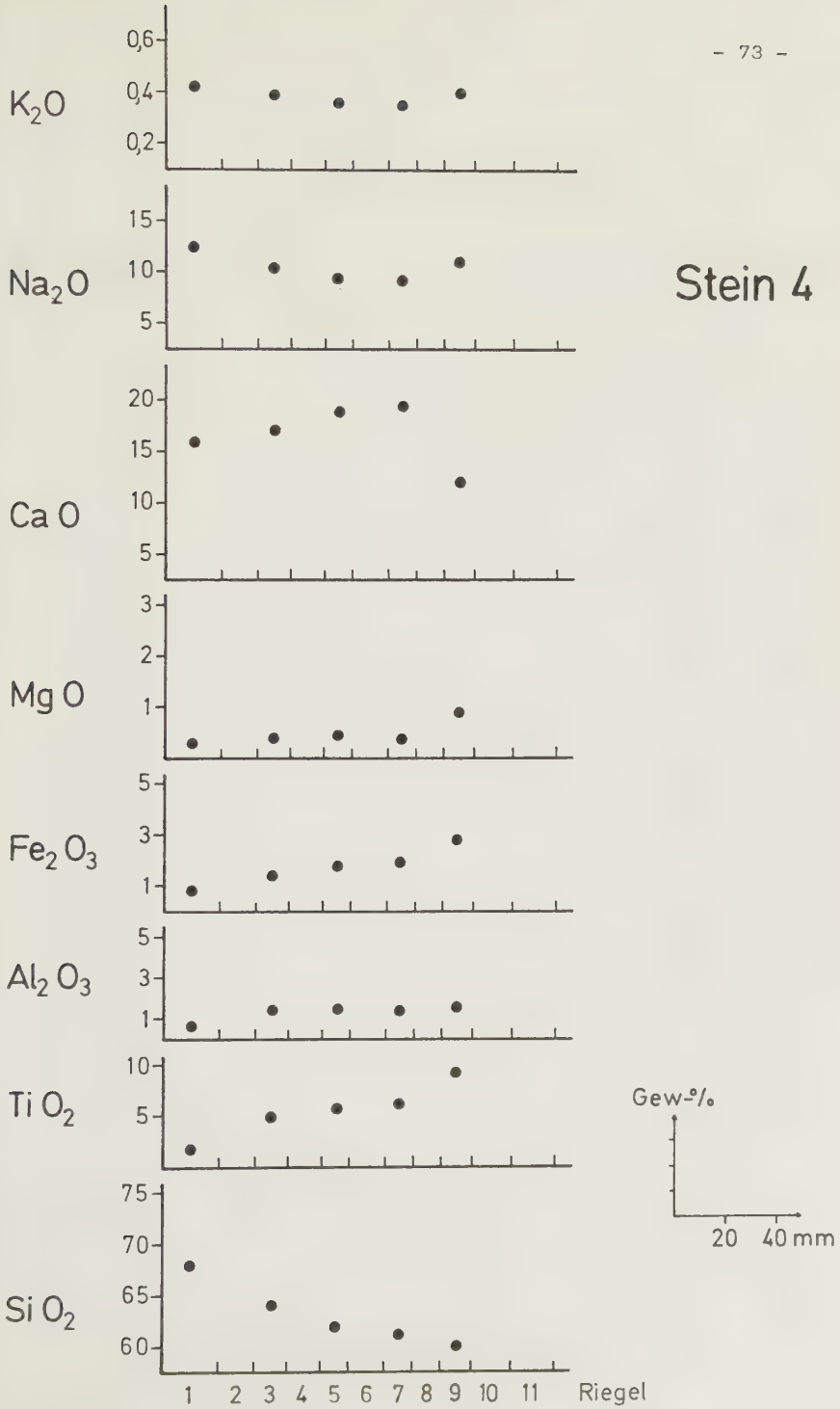
Abb.18: Darstellung des Glasphasenchemismus von Cristobalit- und Tridymitzonen der Steine 1, 2, 3, 4 und 5 in Abhängigkeit von der Ofenfrontentfernung der untersuchten Riegel.


K_2O
0,6
0,4
0,2
Na_2O
15
10
5
CaO
20
15
10
5
MgO
3
2
1
Fe_2O_3
5
3
1
Al_2O_3
5
3
1
TiO_2
10
5
SiO_2
75
70
65
60
1 2 3 4 5 6 7
Riegel
Gew-%
20 40mm

Stein 1

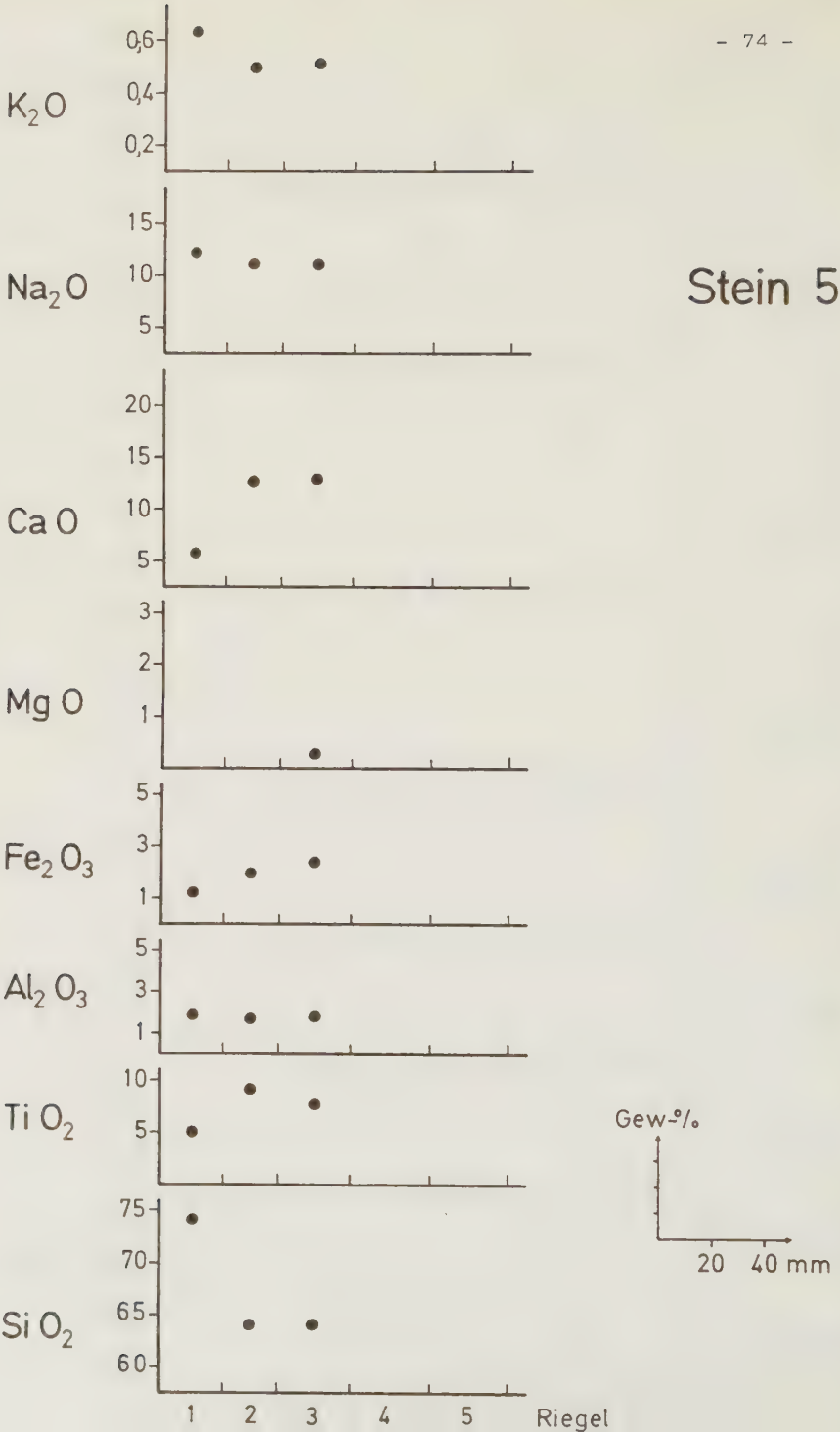

K_2O
0,6
0,4
0,2
Na_2O
15
10
5
Stein 2
CaO
20
15
10
5
MgO
3
2
1
Fe_2O_3
5
3
1
Al_2O_3
5
3
1
TiO_2
10
5
Gew-%
20 40mm
SiO_2
75
70
65
60
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
Riegel


K_2O
0,6
0,4
0,2
Na_2O
15
10
5
Stein 3
Ca O
20
15
10
5
Mg O
3
2
1
Fe_2O_3
5
3
1
Al_2O_3
5
3
1
Ti O_2
10
5
Gew-%
20
40 mm
Si O_2
75
70
65
60
1
2
3
4
5
6
7
8
Riegel


K_2O
0,6
0,4
0,2
Na_2O
15
10
5
Ca O
20
15
10
5
Mg O
3
2
1
Fe_2O_3
5
3
1
Al_2O_3
5
3
1
$Ti O_2$
10
5
$Si O_2$
75
70
65
60
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
Riegel
Gew-%
20 40 mm

Stein 4

Stein 5


K_2O
0,6
0,4
0,2
Na_2O
15
10
5
Ca O
20
15
10
5
Mg O
3
2
1
Fe_2O_3
5
3
1
Al_2O_3
5
3
1
Ti O_2
10
5
Si O_2
75
70
65
60
1
2
3
4
5
Riegel
Gew-%
20
40 mm

Tab.13: Glasphasenchemismus in den Riegelbereichen von Stein 1 (in Gew.-%). Angegeben sind Mittelwerte ($\bar{X}$), Standardabweichungen (s) und die in den Mittelwerten enthaltene Analysenanzahl. Die Temperaturen sind aus dem Temperaturprofil (Abb.6) abgelesen.

Stein 1

Riegel	1.1		1.4		1.7	
T °C	1420		1320		1140	
	$\bar{X}$(23)	$\pm$s	$\bar{X}$(9)	$\pm$s	$\bar{X}$(9)	$\pm$s
SiO_2	73	1,0	71,4	0,9	67,7	0,9
TiO_2	0,4	0,2	1,8	0,2	5,6	0,6
Al_2O_3	0,5	0,2	1,3	0,1	1,9	0,2
Fe_2O_3	$\leq$ 0,27		0,74	0,08	1,7	0,1
MgO	1,6	0,1	0,64	0,04	0,25	0,04
CaO	6,2	0,5	8,2	0,8	9,5	0,7
Na_2O	17,4	0,8	15,2	0,2	13,1	0,6
K_2O	0,62	0,03	0,53	0,02	0,41	0,02

Tab.14: Glasphasenchemismus in den Riegelbereichen von Stein 2 (in Gew.-%). Angegeben sind Mittelwerte ($\bar{X}$), Standardabweichungen (s) und die in den Mittelwerten enthaltene Analysenanzahl. Die Temperaturen sind aus dem Temperaturprofil (Abb.7) abgelesen.

Stein 2

Riegel	2.1		2.6		2.8		2.9	
T °C	1550		1470		1350		1280	
	$\bar{X}$(11)	$\pm$s	$\bar{X}$(14)	$\pm$s	$\bar{X}$(10)	$\pm$s	$\bar{X}$(10)	$\pm$s
SiO_2	61,3	0,3	60,6	0,7	60,2	0,7	61,8	0,4
TiO_2	3,8	0,3	5,9	0,3	6,7	0,2	5,1	0,2
Al_2O_3	3,3	0,2	2,3	0,2	2,2	0,1	1,54	0,05
Fe_2O_3	1,21	0,02	2,0	0,2	2,8	0,2	1,9	0,2
MgO	2,6	0,3	1,0	0,2	0,6	0,1	0,48	0,02
CaO	20,8	0,1	20,0	0,7	19,2	0,7	20,7	0,4
Na_2O	6,5	0,3	7,8	0,2	8,0	0,3	8,2	0,3
K_2O	0,42	0,05	0,32	0,02	0,28	0,03	0,28	0,01

Tab.14: Fortsetzung (Bei Analysennummer 2.9^{+} handelt es sich um Glasbereiche des Riegels 2.9 aus denen Wollastonit auskristallisiert ist.)

Stein 2 (Fortsetzung)

Riegel	2.9^{+}		2.10		2.12		2.13	
T °C	1280		1200		1100		1050	
	$\bar{X}(5)$	$\pm s$	$\bar{X}(14)$	$\pm s$	$\bar{X}(9)$	$\pm s$	$\bar{X}(7)$	$\pm s$
SiO_2	69	2,0	66	1,0	66	1,0	70	1,0
TiO_2	7,5	0,3	8,0	0,5	4,5	0,2	3,7	0,7
Al_2O_3	1,96	0,06	2,2	0,2	2,5	0,7	4,8	0,9
Fe_2O_3	3,15	0,04	3,7	0,3	5	1,0	4,4	0,7
MgO	1,0	0,2	0,82	0,04	0,7	0,3	0,83	0,07
CaO	4,8	0,1	5,6	0,9	9	1,0	5	1,0
Na_2O	12	1,0	12,7	0,9	10	2,0	10,3	0,2
K_2O	0,51	0,01	0,45	0,03	0,5	0,1	0,56	0,04

Tab.15: Glasphasenchemismus in den Riegelbereichen von Stein 3 (in Gew.-%). Angegeben sind Mittelwerte ($\bar{X}$), Standardabweichungen (s) und die in den Mittelwerten enthaltene Analysenanzahl. Die Temperaturen sind aus dem Temperaturprofil (Abb.8) abgelesen.

Stein 3

Riegel	3.1		3.2		3.3		3.4	
T °C	1510		1500		1490		1480	
	$\bar{X}$(35)	$\pm$s	$\bar{X}$(33)	$\pm$s	$\bar{X}$(10)	$\pm$s	$\bar{X}$(10)	$\pm$s
SiO_2	68	1,6	65	1,0	66	1,1	64	1,5
TiO_2	4,9	0,6	4,7	0,2	4,8	0,2	7,2	0,5
Al_2O_3	3,9	0,5	1,3	0,1	1,2	0,3	1,9	0,1
Fe_2O_3	0,33	0,09	0,8	0,1	1,0	0,2	2,0	0,2
MgO	0,61	0,03	n.b.		n.b.		0,28	0,03
CaO	17	1,4	17,7	0,6	16,6	0,9	15.1	0,8
Na_2O	4	1,4	9,4	0,5	9,9	0,2	9	1.0
K_2O	0,30	0,03	0,33	0,02	0,35	0,03	0,36	0,03

Tab.15: Fortsetzung

Stein 3 (Fortsetzung)

Riegel	3.5		3.6		3.7		3.8	
T °C	1440		1400		1350		1250	
	$\bar{X}(20)$	$\pm s$	$\bar{X}(21)$	$\pm s$	$\bar{X}(26)$	$\pm s$	$\bar{X}(19)$	$\pm s$
SiO_2	63,0	0,7	61,1	0,4	61,7	0,6	60,8	0,6
TiO_2	7,1	0,2	7,3	0,1	7,6	0,3	7,3	0,2
Al_2O_3	1,9	0,1	1,85	0,09	1,8	0,2	1,6	0,1
Fe_2O_3	2,16	0,08	2,67	0,07	2,8	0,2	2,7	0,1
MgO	0,29	0,01	0,34	0,02	n.b.		n.b.	
CaO	15,0	0,4	17,5	0,8	17,7	0,5	18,9	0,6
Na_2O	10,0	0,1	8,7	0,1	8,2	0,5	8,3	0,2
K_2O	0,38	0,02	0,29	0,01	0,28	0,02	0,26	0,02

Tab.16: Glasphasenchemismus in den Riegelbereichen von Stein 4 (in Gew.-%). Angegeben sind Mittelwerte ($\bar{X}$), Standardabweichungen (s) und die in den Mittelwerten enthaltene Analysenanzahl. Die Temperaturen sind aus dem Temperaturprofil (Abb.9) abgelesen.

Stein 4

Riegel	4.1		4.3		4.5		4.7		4.9	
T °C	1360		1330		1290		1225		1140	
	$\bar{X}$(12)	±s	$\bar{X}$(20)	±s	$\bar{X}$(12)	±s	$\bar{X}$(9)	±s	$\bar{X}$(9)	±s
SiO_2	67,9	0,6	64	1,0	61,9	0,7	61,1	0,3	60	1,0
TiO_2	1,8	0,3	4,9	0,3	5,7	0,5	6,2	0,1	9,2	0,3
Al_2O_3	0,6	0,1	1,4	0,2	1,42	0,06	1,29	0,05	1,5	0,2
Fe_2O_3	0,8	0,1	1,4	0,1	1,8	0,2	1,90	0,03	2,8	0,4
MgO	0,26	0,03	0,40	0,04	0,46	0,01	0,39	0,01	0,9	0,2
CaO	15,9	0,5	17	1,0	18,9	0,5	19,4	0,9	12	1,0
Na_2O	12,4	0,3	10,3	0,6	9,4	0,3	9,1	0,8	11	1,0
K_2O	0,42	0,02	0,39	0,03	0,36	0,02	0,35	0,02	0,4	0,2

Tab.17 : Glasphasenchemismus in den Riegelbereichen von Stein 5 (in Gew.-%). Angegeben sind Mittelwerte ($\bar{X}$), Standardabweichungen (s) und die in den Mittelwerten enthaltene Analysenanzahl. Die Temperaturen sind aus dem Temperaturprofil (Abb.10) abgelesen.

Stein 5

Riegel	5.1		5.2		5.3	
T °C	1150		1125		1070	
	$\bar{X}$(18)	$\pm$s	$\bar{X}$(21)	$\pm$s	$\bar{X}$(18)	$\pm$s
SiO_2	74	2,0	64	2,0	64	1,0
TiO_2	5	1,0	9,0	0,6	7,6	0,6
Al_2O_3	1,9	0,2	1,7	0,2	1,8	0,2
Fe_2O_3	1,2	0,3	1,9	0,2	2,4	0,1
MgO	n.b.		n.b.		0,26	0,02
CaO	5,6	0,5	12,6	0,5	12,6	0,7
Na_2O	12	2,0	11	1,0	11	1,0
K_2O	0,63	0,02	0,49	0,03	0,51	0,02

6. Diskussion der Daten - Ableitung der kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten

6.1 Einfache Zusammenhänge

6.1.1 Einbaugrößen untereinander

Mit den mikrochemischen Untersuchungen wurden in den Cristobaliten und Tridymiten Gehalte von TiO_2, Al_2O_3 und Na_2O nachgewiesen Dies entspricht den Angaben von SCHNEIDER et al.(1980) für Tridymite eines Silikaborglaswannensteins. Eine Unterscheidung in Art und Höhe des Einbaus kann zwischen Cristobaliten und Tridymiten nicht festgestellt werden. Im Übergangsbereich von den Cristobalit- in die Tridymitzonen liegen die Einbaumengen in gleicher Höhe vor.

Die Summe der Verunreinigungen liegt an den kalten Seiten der Probesteine höher als in den heißen Teilen. An den heißen Fronten mit Einsatztemperaturen $\leq 1370°C$ liegen die Anteile aller Fremdgemengteile unterhalb der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens. Dabei ist es gleichgültig, ob an der Steinfront eine Cristobalit- oder Tridymitzone ausgebildet ist.

Bei Beschreibung der Einbauverhältnisse in die Strukturen von Cristobalit und Tridymit können zwei Einbaumechanismen angenommen werden:

1. Ionen mit ähnlich großem Radius wie Si^{4+} (0,42 Å, nach AHRENS, 1952) besetzen substitutiv ohne Rücksicht auf ihre Wertigkeit die Si^{4+}-Positionen. Die Bedingung der Ladungsneutralität bleibt durch einen gekoppelten Ersatz erhalten (HILL & ROY, 1958; MASON, 1972 u.a.).

Als Fremdionenkombination wird insbesondere $Al^{3+} + Na^{+}$ angegeben. Dabei ersetzt Al^{3+}(0,51 Å) substitutiv die Si^{4+}-Positionen, während das Na^{+}(0,97 Å) auf Zwischengitterplätzen den Ladungsausgleich bewirkt.

2. Auch ohne die Gegenwart von Ionen, die Si^{4+} substituieren können, werden Alkalibeimengungen wahllos in die Hohlkanäle der Strukturen eingelagert (Einschlußverbindungen). Durch Elektronenfehlstellen findet eine Neutralisierung der Ladungsverhältnisse statt (FLÖRKE, 1955; FLÖRKE & LANGER, 1972).

Bereits die Untersuchungen von SCHNEIDER et al.(1980) weisen für Tridymite aus Silikasteinen auf einen systematischen strukturellen Einbau von Ti^{4+} und Al^{3+} + Na^{+} hin. Für die untersuchten Proben ist der gekoppelte Einbau von Al^{3+} + Na^{+} eindeutig (Abb.19). Es ergibt sich ein straffer Zusammenhang der beiden Einbaugrößen. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,90. Neben der hervorragenden linearen Korrelation sprechen die geringen Standardabweichungen der Analysen einer Probe und die immer gleichen nachgewiesenen Ionenarten (Ti^{4+}, Al^{3+} und Na^{+}) für einen gesetzmäßigen strukturellen Einbau.

Eine wichtige geometrische Funktion für den substitutiven Ersatz in Kristallstrukturen besitzen die Ionenradien. Es wird angenommen, daß sich Elemente als Strukturbausteine austauschen können, wenn die Differenz ihrer Ionenradien eine Toleranzschwelle von 15% nicht überschreiten (s.a. EMMERMANN, 1967). Eine Grundvorstellung der selektiven Aufnahme von Ionen, die um die gleiche Strukturposition rivalisieren, vermitteln die klassischen geochemischen Regeln von GOLDSCHMITT (z.B.1954):

1. Konkurrieren zwei Elemente mit ähnlichen Ionenradien und gleichen Ladungszahlen um einen Gitterplatz, so wird das Ion mit dem kleineren Radius bevorzugt in die Struktur aufgenommen.

2. Bestehen zwischen ähnlich großen Ionen Ladungsunterschiede so wird das Ion mit der höheren Ladungszahl bevorzugt in die Struktur eingebaut.

Werden die Ionenradien von Ti^{4+}(0,68 Å) und Al^{3+}(0,51 Å) verglichen, resultiert bezogen auf die Größe eine bevorzugte Substitution von Al^{3+} gegen Si^{4+}. Nach Beurteilung

der Ladungszahlen müßte der Ersatz durch Ti^{4+} begünstigt sein. In jedem Falle muß ein gegenläufiger Zusammenhang zwischen den Einbaugrößen von Ti^{4+} und Al^{3+} resultieren, vorausgesetzt, daß Ti^{4+} und Al^{3+} tatsächlich um die gleichen Strukturpositionen rivalisieren, und daß der Einbau unter der Annahme von konstanten Ionenparametern diskutiert wird. Im direkten Vergleich der in den Proben gefundenen Einbaugrößen kann dies nicht festgestellt werden (Abb.20).

Bei Diskussion der Einbauverhältnisse muß berücksichtigt werden, daß das physikochemische Milieu die Wirkungsphären der Ionen beeinflußt. Es kann zu Deformationserscheinungen kommen (Polarisation und Polarisierbarkeit). Diese haben Einfluß auf die chemische Bindung und die Koordinationszahl, von denen die Ionenradien abhängen. Als variable Einflußgrößen können für das untersuchte Probenmaterial die Temperatur und die chemische Umgebung (Glasphase) der Cristobalite und Tridymite berücksichtigt werden.

6.1.2 Einbaugrößen und Temperatur

Zwischen Temperatur und Einbaugrößen kann nur für Al^{3+} und entsprechend Na^{+} ein unmittelbarer Zusammenhang abgeleitet werden (Abb.21, Abb.22). Die Korrelationskoeffizienten betragen -0,81 für $Al_2O_3{}^{s}$/T°C und -0,87 für Na_2O^{s}/T°C. Der hochgesetzte Buchstabe s bezeichnet die Gehalte, die in den kristallinen SiO_2-Modifikationen nachgewiesen wurden (s=solidus im Gegensatz zu l=liquidus für die Gehalte in der Glasphase). Die Korrelationskoeffizienten der Einbaugehalte untereinander und zwischen Einbaugehalt und Temperatur sind in Tab.18 zusammengestellt. Bei einer gewählten statistischen Sicherheit von 99% ist ein gesicherter linearer Zusammenhang nachgewiesen, wenn der absolute Betrag des Koeffizienten $\geq 0{,}58$ ist. Bei einer statistischen Sicherheit von 95% darf noch ein Zusammenhang in Erwägung gezogen werden, wenn der Koeffizientenbetrag $\geq 0{,}46$ ist. Mit diesen statitischen Schranken kann zwischen

dem nachgewiesenen $TiO_2{}^S$-Gehalt und der Temperatur kein Zusammenhang abgeleitet werden (Korrelationskoeffizient 0,28).

In die Berechnung der Korrelationskoeffizienten sind 19 Analysenmittelwerte eingegangen. Ebenso wie bei den graphischen Darstellungen sind nur die Proben berücksichtigt, bei denen die Werte aller Fremdkomponenten deutlich über der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens liegen. Das sind die Proben:

1.7, 2.6 (2x, für Cristobalit und Tridymit), 2.8, 2.9, 2.10, 2.12, 3.4, 3.5 (2x), 3.6, 3.7, 3.8, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 5.2 und 5.3.

Angaben über die verwendeten Rechenverfahren und Abschätzung der Aussageschranken sind in Büchern der Statistik zu finden (z.B. DOERFFEL, 1965).

In den graphischen Darstellungen (Abb.21, Abb.22) macht sich eine deutliche Zunahme der $Al_2O_3{}^S$- und Na_2O^S-Gehalte erst unterhalb 1200°C bemerkbar. Im Temperaturintervall zwischen 1200°C und 1480°C ist eine Zunahme nicht deutlich ausgebildet. Für diesen Verlauf bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an:

1. Eine Zunahme des Einbaus kann aus strukturellen Gründen erst ab 1200°C eintreten.
2. Im Temperaturintervall zwischen 1200°C und 1480°C bestimmt nicht der Temperatureinfluß sondern im wesentlichen das unterschiedliche Fremdstoffangebot in den verschiedenen Proben den Kurvenverlauf.

Es zeigt sich, daß eine eindeutige Erklärung bei Betrachtung von jeweils nur zwei unabhängigen Variablen (Einbaugröße und Temperatur) nicht abgeleitet werden kann.

6.1.3 Einbaugröße und Fremdstoffangebot

Als wesentlicher Faktor beim Fremdstoffeinbau in die kristallinen Phasen ist das vorhandene Fremdstoffangebot zu bewerten. In den untersuchten Proben konzentriert sich das Angebot

im wesentlichen in der mit den kristallinen Phasen koexistierenden Schmelzphase. Die Korrelationskoeffizienten zwischen Fremdstoffangebot und den eingebauten Stoffmengen bestätigen einen direkten Zusammenhang zwischen TiO_2^s/TiO_2^l (0,63) und Na_2O^s/Na_2O^l(0,67). Zwischen $Al_2O_3^s$ und $Al_2O_3^l$ läßt sich keine lineare Beziehung herstellen (0,08). Die Korrelationskoeffizienten enthält Tab.19. Neben den bereits erwähnten Beziehungen ergeben sich direkte Zusammenhänge zwischen $Al_2O_3^s$ und TiO_2^l, Na_2O^s und TiO_2^l sowie $Al_2O_3^s$ und Na_2O^l. Diese durch lineare Regression abgeleiteten Zusammenhänge zwischen jeweils zwei chemischen Werten reichen wieder nicht aus, eine einwandfreie Beurteilung zu garantieren. Die Abhängigkeiten können dadurch zustande kommen, daß die korrelierten Größen mehr oder weniger stark von einem dritten Merkmal (z.B. Temperatur) beeinflußt werden. Es muß daher eine Funktion gefunden werden, die mehrere Variable miteinander in Beziehung setzt.

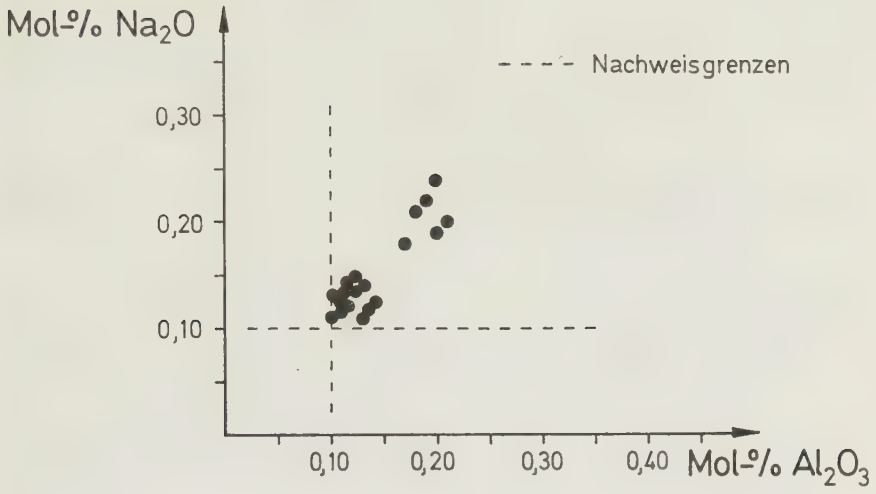


Abb.19: Abhängigkeit der analysierten Na_2O-Gehalte in Tridymiten und Cristobaliten vom nachgewiesenen Al_2O_3-Anteil in diesen Phasen.

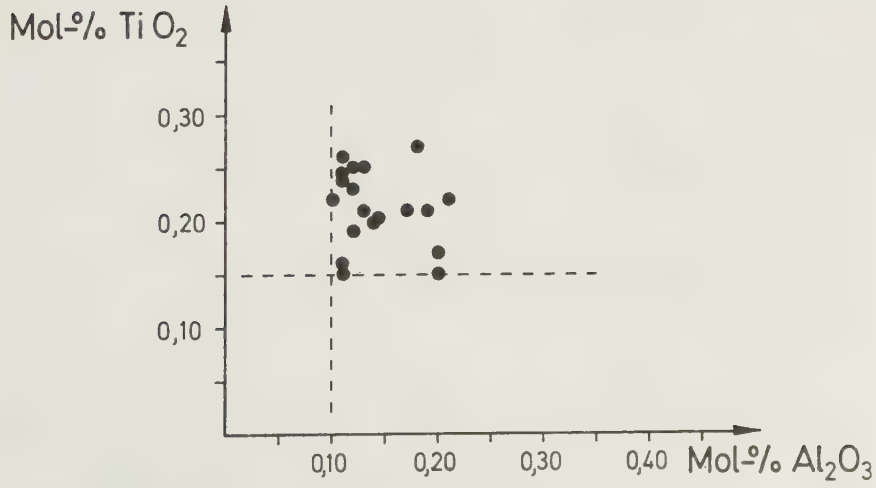


Abb.20: Abhängigkeit der analysierten TiO_2-Gehalte in Tridymiten und Cristobaliten vom nachgewiesenen Al_2O_3-Anteil in diesen Phasen.

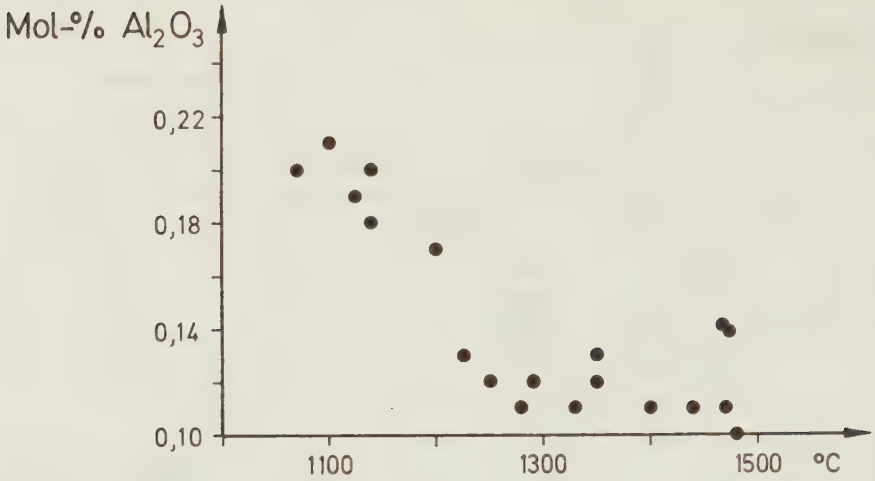


Abb.21: Zusammenhang zwischen den nachgewiesenen Al_2O_3-Anteilen in Cristobaliten und Tridymiten und der Temperatur.

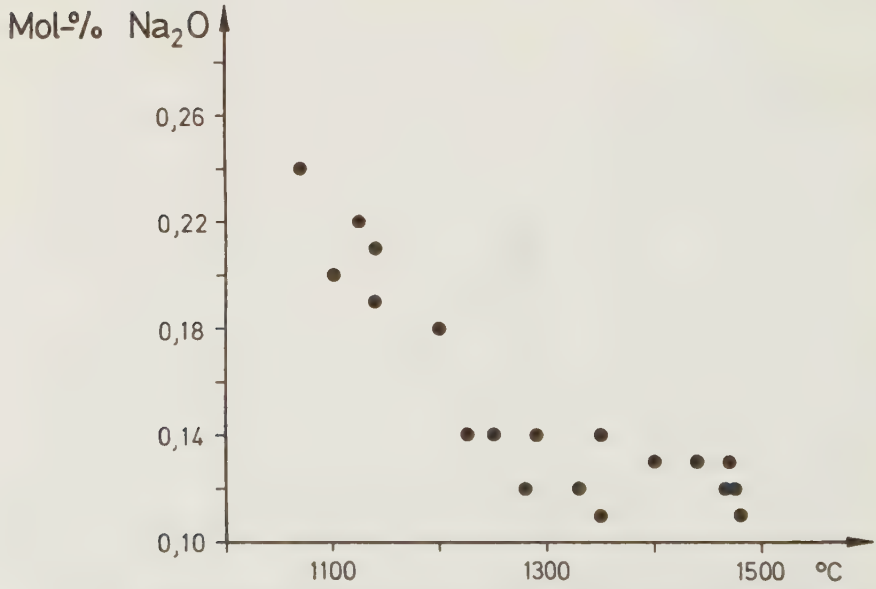


Abb.22: Zusammenhang zwischen den nachgewiesenen Na_2O-Anteilen in Cristobaliten und Tridymiten und der Temperatur.

	TiO_2^s	$Al_2O_3^s$	Na_2O^s	T in °C
TiO_2^s	1	-0,19	-0,10	0,28
$Al_2O_3^s$	-0,19	1	0,90	-0,81
Na_2O^s	-0,10	0,90	1	-0,87

Tab.18: Korrelationskoeffizienten der nachgewiesenen Fremdbeimengungen in Cristobaliten und Tridymiten untereinander und zwischen Einbaugröße und Temperatur. (Die Hochzahl s bezeichnet die kristalline Phase.)

	TiO_2^s	$Al_2O_3^s$	Na_2O^s
TiO_2^l	0,62	0,54	0,68
$Al_2O_3^l$	0,17	0,08	-0,19
Na_2O^l	-0,21	0,59	0,67

Tab.19: Korrelationskoeffizienten zwischen Einbaugrößen und Stoffangebot in der Glasphase. (Die Hochzahl l bezeichnet die Glasphase.)

6.2 Multiple Zusammenhänge

6.2.1 Verknüpfungsfunktion - Nernstsches Verteilungsgesetz

Eine Verknüpfung der Variablen Temperatur, Einbaugröße und Angebot in der Glasphase kann hergestellt werden. Als Verknüpfungsfunktion eignet sich das Nernstsche Verteilungsgesetz:

$$\ln \frac{c_i^{\,s}}{c_i^{\,l}} = \frac{(\mu_i^{\,l\bullet} - \mu_i^{\,s\bullet})}{R\,T}$$

$c_i^{\,s} / c_i^{\,l}$	Quotient aus Anteil der Komponente i in der kristallinen Phase (s) und dem Anteil der Komponente i in der Glasphase. Konzentrationsangabe in Mol-%
$(\mu_i^{\,l\bullet} - \mu_i^{\,s\bullet})$	Differenz der freien chemischen Standardpotentiale
R	universelle Gaskonstante
T	Temperatur in K

Das Nernstsche Verteilungsgesetz ist eine Ableitung aus der Mischphasenthermodynamik. Es drückt die Gesetzmäßigkeiten aus, die bei Verteilung eines Stoffes auf mehrere im Gleichgewicht befindliche Phasen eines Systems zu beobachten ist:

Im Gleichgewicht ist das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes in zwei sich miteinander im Gleichgewicht befindlichen Mischphasen bei konstanter Temperatur unabhängig von der Konzentration des Stoffes in den beiden Mischphasen (s.a. BARROW, 1972).

Die Gleichgewichtsbedingung drückt sich durch die Gleichheit der chemischen Potentiale einer Komponente aus, die in den verschiedenen Phasen vorliegt:

$$\mu_i^s = \mu_i^l$$

μ_i^s chemisches Potential der Komponente i in der kristallinen Phase (s)

μ_i^l chemisches Potential der Komponente i in der Glasphase

Für die chemischen Potentiale einer Komponente in zwei Phasen bestehen die Beziehungen:

1. $\mu_i^s = \mu_i^{s\bullet} + RT\ln a_i^s$

2. $\mu_i^l = \mu_i^{l\bullet} + RT\ln a_i^l$

a_i^s Aktivität der Komponente i in der kristallinen Phase (s)

a_i^l Aktivität der Komponente i in der Glasphase (l)

Durch Gleichsetzen und Umformen der Beziehungen wird daraus das Verteilungsgesetz abgeleitet. In idealen Lösungen (keine Beeinflussung der Lösungsgenossen untereinander) können Konzentrationen die Aktivitäten ersetzen. In realen Lösungen müssen zusätzlich Aktivitätskoeffizienten eingeführt werden. Die Abweichung vom idealen Verhalten kann auch durch Angabe von Überschußfunktionen berücksichtigt werden. HOLST (1978) konnte zeigen, daß die Differenz der Standardpotentialgrößen im Falle von realen Lösungen genau der Überschußfunktion (ΔG^{xs}) entspricht. Bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Überschußfunktion ergibt sich beim Auftragen der logarithmierten Quotienten gegen die reziproke Temperatur ein linearer Zusammenhang.

Übertragen auf das untersuchte Probenmaterial hat ein Befolgen des Nernstschen Verteilungsgesetzes Bedeutung:

1. Veränderungen in der Schmelzzusammensetzung entwickelten sich langsamer als die Anpassung des Verteilungsgleichgewichtes an die sich ändernden Milieubedingungen (Bedingung des lokalen Gleichgewichtes).

2. Das Abkühlen der Probesteine nach Abschalten der Ofenanlage hat diesen Gleichgewichtszustand nicht zerstört. (Nach Angaben der Wannenbetreiber liegt die Temperatur des Wannenraumes bei radikalem Abkühlen bereits nach 5 Stunden unter 1000°C. Bei dieser Temperatur ist die Schmelzphase glasig erstarrt, und Austauschprozesse zwischen kristallinen Phasen und Glasphase sind stark behindert.)

3. Im untersuchten Konzentrationsbereich der Fremdgemengteile ist eine strukturbedingte Sättigung der Aufnahme noch nicht erreicht.

6.2.2 Verteilungsquotient und Temperatur

Für die graphischen Darstellungen (Abb.23, Abb.24, Abb.25) der nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz hergeleiteten Zusammenhänge sind die chemischen Daten der Einbaugehalte und der Glasphase in Mol-% umgerechnet. Die Einbaukonzentrationen der kristallinen Phasen bilden den Zähler des Quotienten.

Zwischen dem Verteilungsquotient von TiO_2 und der reziproken Temperatur berechnet sich ein Korrelationskoeffizient von 0,88. Für das Al_2O_3-Verhältnis und der reziproken Temperatur resultiert ein Koeffizient von -0,97. Der Zusammenhang zwischen dem Na_2O-Verhältnis und der reziproken Temperatur ist weniger straff ausgebildet (Korrelationskoeffizient -0,76).

Die Diskussion der Kurven kann sich auf eine Betrachtung der Quotientenentwicklung mit der Temperatur beschränken:

1. Der Wert des Verteilungsquotienten sinkt mit abnehmender Temperatur (bzw. der Logarithmus wird negativer mit steigenden Werten von 1/T). Dieser Zusammenhang besteht zwischen dem TiO_2-Verhältnis und der Temperatur. Fünf Quotientenentwicklungen sind möglich:

   a) Der Zähler des Quotienten nimmt mit fallender Temperatur schneller ab als der Nenner.

   b) Der Zähler des Quotienten nimmt mit fallender Temperatur langsamer zu als der Nenner.

   c) Der Zähler nimmt mit fallender Temperatur ab und der Nenner wächst.

   d) Der Zähler des Quotienten bleibt konstant und der Nenner wächst mit fallender Temperatur.

   e) Der Zähler des Quotienten nimmt mit fallender Temperatur ab und der Nenner bleibt konstant.

In den Proben insgesamt sind alle fünf Möglichkeiten vertreten. Als Ergebnis resultiert in allen Fällen, daß der Einbau von Ti^{4+} in die Kristallstrukturen relativ zum Stoffangebot in der Glasphase bei höheren Steintemperaturen günstiger ist als bei niedrigeren Temperaturen.

2. Der Verteilungsquotient wächst mit abnehmender Temperatur (bzw. der Logarithmus wird positiver mit ansteigenden Werten von 1/T). Diese Beziehung ist für das Al_2O_3-Verhältnis ausgebildet. Die Korrelation zwischen Verteilungsquotient und Temperatur ist mit einem Koeffizienten von -0,97 straffer als zwischen Einbaugröße und Temperatur (-0,81).

Daraus ist ableitbar, daß neben der Temperatur das Al^{3+}-Angebot in der Glasphase Einfluß auf den strukturellen Einbau ausübt. Als Ergebnis resultiert, daß der Einbau von Al^{3+} in die Strukturen relativ zum Angebot in der Glasphase bei niedrigeren Temperaturen günstiger ist als bei höheren Temperaturen.

Der Kurvenverlauf des Al_2O_3-Quotienten in bezug auf die reziproke Temperatur (Abb.24) weist keine Segmentierung in einen flachen und einen steilen Kurvenabschnitt auf, wie sie sich beim Auftragen der Einbaugröße gegen die Temperatur angedeutet hat (Abb.21). Es wird daraus geschlossen, daß im Temperaturintervall zwischen 1200°C und 1480°C der flache Kurvenverlauf durch das unterschiedliche Fremdstoffangebot in der Glasphase bestimmt wird.

3. Der Wert des Verteilungsquotienten wächst mit abnehmender Temperatur (bzw. der Logarithmus wird positiver mit steigenden Werten von 1/T). Diese Beziehung ist ebenfalls für das Na_2O-Verhältnis ausgebildet. Der Korrelationskoeffizient ist mit -0,76 geringer als zwischen Einbaugröße und Temperatur (-0,87), bzw. eingebauten Gehalten von Na_2O^S und $Al_2O_3{}^S$ (0,90).

Es wird daraus geschlossen, daß die Höhe des Na_2O^1 nur einen geringen Einfluß auf den strukturellen Einbau von Na^+ ausübt. Er wird im wesentlichen durch die Substitution des Si^{4+}durch Al^{3+} als Strukturbaustein erzwungen. Da mit sinkender Temperaturbeanspruchung der Riegelbereiche die Al^{3+}-Substitution begünstigt wird, steigt gleichsinnig der Na_2O^S-Anteil mit abnehmender Temperatur an.

6.2.3 Verteilungsquotienten untereinander

Die Korrelationskoeffizienten, die sich zwischen den Verteilungsquotienten berechnen lassen, sind in Tab.20 zusammengestellt. Über die Korrelation der Quotienten von TiO_2 und Al_2O_3 (Abb.26) findet sich der gegenläufige Zusammenhang, der in Abb.20 nicht hergestellt werden konnte. Er wurde verdeckt durch das für den Ti^{4+}-Einbau ungünstige Zusammenwirken von Temperatur und Ti^{4+}-Angebot in der Glasphase. In Bereichen, in denen die Ti^{4+}-Aufnahme aufgrund der hohen Temperatur günstig ist, ist das Angebot in der Glasphase gering. Mit steigendem Angebot sinkt die Temperatur, und es verringert sich die Aufnahmemöglichkeit.

Es resultiert über weite Steinbereiche eine Zunahme des TiO_2^S mit sinkender Temperatur. Der Zusammenhang zwischen den Verteilungsquotienten von TiO_2 und Al_2O_3 ist in Abb.26 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient berechnet sich zu -0,83.

Entsprechend den Gesetzmäßigkeiten zwischen den Verteilungsquotienten von TiO_2 und Al_2O_3 ergibt sich der Zusammenhang zwischen diesen und dem Na_2O-Verhältnis. Mit abnehmendem TiO_2-Verhältnis wächst der Na_2O-Quotient (Korrelationskoeffizient -0,71) gleichsinnig zur Zunahme des Al_2O_3-Quotienten (Korrelationskoeffizient 0,73).

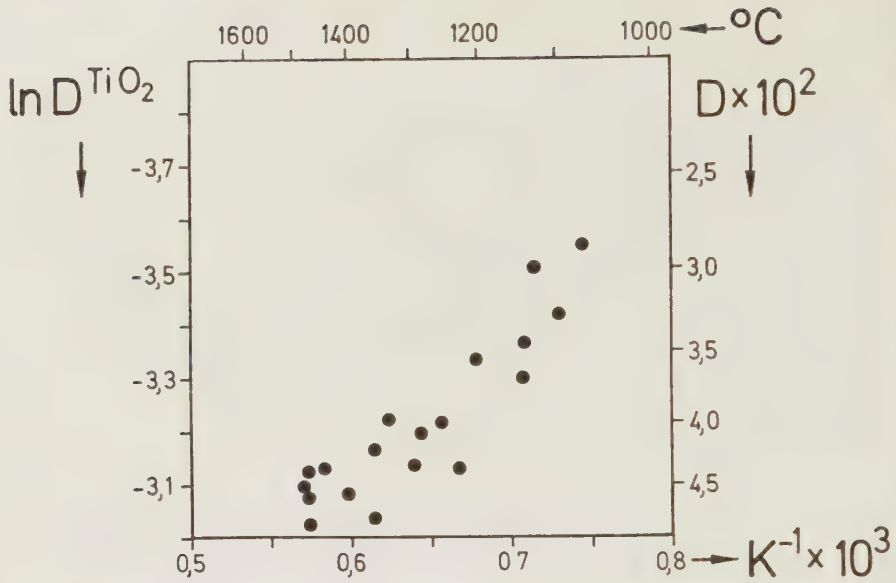


Abb.23: Zusammenhang nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz zwischen den Verteilungsquotienten von TiO_2 und der reziproken Temperatur.

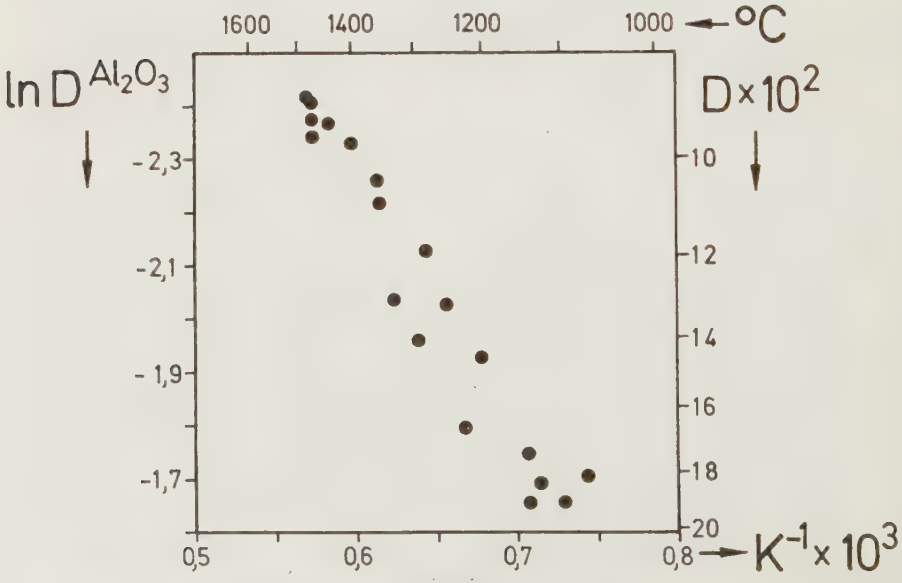


Abb.24: Zusammenhang nach dem Verteilungsgesetz zwischen Al_2O_3-Quotienten und der reziproken Temperatur.

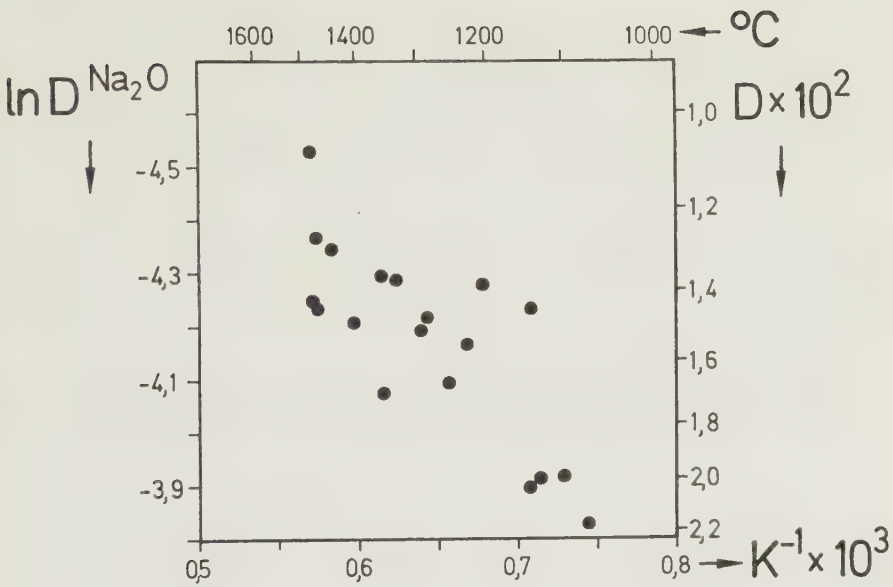


Abb.25: Zusammenhang nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz zwischen den Verteilungsquotienten von Na_2O und der reziproken Temperatur.

	$\ln D^{TiO_2}$	$\ln D^{Al_2O_3}$	$\ln D^{Na_2O}$	T in °C
$\ln D^{TiO_2}$	1	-0,83	-0,71	0,88
$\ln D^{Al_2O_3}$	-0,83	1	0,73	-0,97
$\ln D^{Na_2O}$	-0,71	0,73	1	-0,76

Tab.20: Korrelationskoeffizienten der Verteilungsquotienten untereinander und zwischen Verteilungsquotienten und Temperatur.

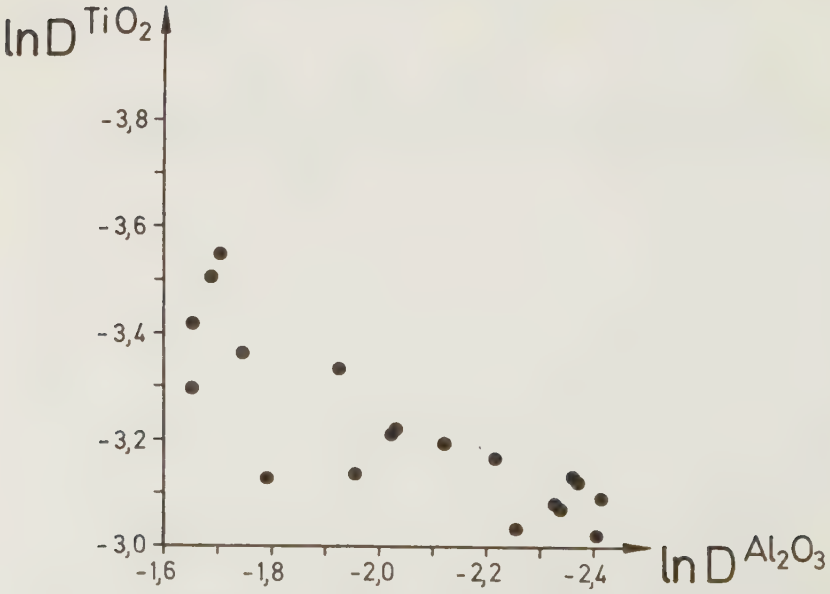


Abb.26: Zusammenhang zwischen den Verteilungsquotienten von Al_2O_3 und TiO_2.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

1. In den Cristobalit- und Tridymitzonen der untersuchten Steine befanden sich unter Einsatzbedingungen die kristallinen SiO_2-Modifikationen mit der koexistierenden Glasphase in einem Gleichgewicht bzw. einem gleichgewichtsähnlichen Zustand (lokales Gleichgewicht).

2. Durch Abstellen der Ofenanlage und Abkühlen der Probesteine wurde der Gleichgewichtszustand konserviert.

3. Im festgestellten Konzentrationsbereich der Fremdgemengteile in den Cristobaliten und Tridymiten (TiO_2: 0,20 bis 0,36 Gew.-%; Al_2O_3: 0,13 bis 0,37 Gew.-%; Na_2O: 0,08 bis 0,27 Gew.-%) ist eine strukturbedingte Sättigung der Aufnahme noch nicht erreicht.

4. Die Fremdgemengteile $TiO_2{}^S$, $Al_2O_3{}^S$ und Na_2O^S werden nach kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten in die Strukturen von Cristobalit und Tridymit aufgenommen. Eine Unterscheidung in Art und Höhe des Einbaus kann zwischen Cristobaliten und Tridymiten nicht festgestellt werden:

   a) Ti^{4+} und Al^{3+} konkurrieren um die gleichen Strukturpositionen (Si^{4+}).

   b) Bei höheren Temperaturen wird relativ zum Stoffangebot in der Glasphase bevorzugt Ti^{4+} in die Struktur aufgenommen.

   c) Bei niedrigeren Temperaturen ist relativ zum Stoffangebot die Aufnahme von Al^{3+} günstiger.

   d) Durch die Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} wird die additive strukturelle Aufnahme von Na^+ notwendig.

7. Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen waren fünf Silikasteine aus der Hängedecke einer Flachglaswanne. Die Wanne war nach zehnjährigem Betrieb stillgelegt worden. Die Deckensteine stammen aus unterschiedlichen Betriebsbereichen der Wanne. Sie waren daher unterschiedlichen Temperaturen und einer unterschiedlichen Ofenrauchatmosphäre ausgesetzt (vgl. 3.1 und 3.2).

Entsprechend ihrer Verwendung als Ofenmauersteine hatte sich in den Steinen ein Temperaturgefälle aufgebaut. Die Einsatztemperaturen der Steinfronten konnten aus Temperaturangaben des Wannenoberraumes interpoliert werden. Die Außenwandtemperatur soll ca. 400°C betragen haben. Längs dieses Gefälles sind Verschiebungen im Chemismus und Veränderungen im Phasenbestand und Gefüge eingetreten. Dies äußert sich nach dem Einsatz in einem makroskopisch erkennbaren, typisch zonaren Gefüge (vgl. 1.2 und 5.1).

Zielsetzung der Untersuchungen war eine umfassende Bestandsaufnahme der chemischen und mineralogischen Veränderungen der Steine längs des Temperaturgefälles. Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf einer mikrochemischen Charakterisierung der aufeinanderfolgenden Steinbereiche mit einer Elektronenstrahlmikrosonde. Nachweisgrenzen und Fehlergrößen wurden ermittelt (vgl.4.2).

In allen Steinen hatte sich eine Tridymitzone ausgebildet. Bei drei Steinen erstreckt sie sich bis an die ehemalige Ofenfront. In den zwei übrigen Steinen konnte sich vor der Tridymitzone eine scharf abgegrenzte Cristobalitzone ausbilden. Die Grenzfläche liegt in einem Steinbereich, der Temperaturen von etwa 1470°C ausgesetzt war (Inversionstemperatur von Cristobalit in Tridymit). Die Bezeichnung der Zonen richtet sich nach der jeweilig beständigen und hauptsächlich vorhandenen kristallinen Komponente. In kälteren Bereichen der Steine geht die Tridymitzone allmählich in einen Steinteil über, der einem ungebrauchten Silikastein gleicht (vgl. 1.1).

In den heißeren Steinbereichen koexistiert mit Cristobalit und/oder Tridymit nur eine Glasphase. Mit Annäherung an den unveränderten Steinteil treten mit fallender Temperaturbeanspruchung in den Tridymitzonen in gesetzmäßigen Kombinationen neben Tridymit als wesentlichem Bestandteil:

1. α-Wollastonit und/oder β-Wollastonit,
2. β-Wollastonit und/oder Titanit,
3. β-Wollastonit und Titanit und Rutil,
4. Titanit und Rutil.

Die Kristallisationsprodukte sind immer an Glasphase gebunden. Die beiden Wollastonitmodifikationen koxistieren nur in einem schmalen Steinbereich. Für diesen Abschnitt kann als Beanspruchungstemperatur etwa 1200°C angenommen werden (Inversionstemperatur von α-Wollastonit in β-Wollastonit) (vgl. 5.3.1 und 5.3.2).

Aus den näherungsweise ermittelten Einsatztemperaturen der Steine und den einmeßbaren Temperaturmarken der Cristobalit/Tridymit-Grenzflächen sowie der α/β-Wollastonit-Grenzflächen wurde für jeden Stein ein Temperaturprofil abgeleitet, wie es unter Einsatz wahrscheinlich vorgelegen hatte (vgl. 3.3). Mit den so gewonnenen Temperaturangaben war eine Basis gefunden, die mikrochemischen Analysen verschiedener Steine direkt miteinander zu vergleichen.

Mikrochemische Analysen von der Glasphase konnten nur für die Cristobalit- und Tridymitzonen durchgeführt werden. Diese ergaben mit fallender Temperaturbeanspruchung eine deutliche Zunahme der Anteile von TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und CaO. Der SiO_2-Gehalt verhält sich entsprechend gegenläufig. Na_2O besitzt in jedem Stein ein eigenes Verteilungsmuster (vgl. 5.4.2).

In den Cristobaliten und Tridymiten der beiden Zonen konnten Gehalte von TiO_2 (0,20 bis 0,36 Gew.-%), Al_2O_3 (0,13 bis 0,37 Gew.-%) und Na_2O (0,08 bis 0,27 Gew.-%) nachgewiesen werden. Die Summe der Verunreinigungen liegt an den kalten Seiten der Zonen höher (bis 0,9 Gew.-%) als in den heißen

Bereichen. Unmittelbar an den Steinfronten liegen die Gehalte meist unter den Nachweisgrenzen. Dabei ist es gleichgültig, ob sich dort eine Cristobalit- oder eine Tridymitzone ausgebildet hatte. Eine Unterscheidung in Art und Höhe der Fremdanteile konnte zwischen Tridymiten und Cristobaliten nicht festgestellt werden. Im Übergangsbereich der beiden Zonen liegen die Einbaumengen in gleicher Höhe vor (vgl. 5.4.1).

Die mikrochemischen Daten von Cristobalit- und Tridymitzonen und die Temperatur wurden miteinander in Beziehung gesetzt. Die sich daraus ableitenden Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden (vgl. 6):

1. In den Cristobalit- und Tridymitzonen der untersuchten Steine befanden sich unter Einsatzbedingungen die kristallinen SiO_2-Modifikationen mit der koexistierenden Glasphase in einem Gleichgewicht bzw. einem gleichgewichtsähnlichem Zustand (lokales Gleichgewicht).

2. Durch Abstellen der Ofenanlage und Abkühlen der Probesteine wurde der Gleichgewichtszustand konserviert.

3. Im festgestellten Konzentrationsbereich der Fremdgemengteile in den Cristobaliten und Tridymiten ist eine strukturbedingte Sättigung noch nicht erreicht.

4. Die Fremdgemengteile TiO_2, Al_2O_3 und Na_2O werden nach kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten in die Strukturen von Cristobalit und Tridymit aufgenommen:

   a) Ti^{4+} und Al^{3+} konkurrieren um die gleichen Strukturpositionen (Si^{4+}).

   b) Bei höheren Temperaturen der Steinbereiche wird relativ zum Stoffangebot in der Glasphase bevorzugt Ti^{4+} in die Strukturen aufgenommen.

   c) Bei niedrigeren Temperaturen ist relativ zum Stoffangebot die Aufnahme von Al^{3+} günstiger.

   d) Durch die Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} wird die additive strukturelle Aufnahme von Na^+ notwendig.

8. Literaturverzeichnis

AHRENS, L.H., 1952: The use of ionization potentials Part 1.- Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, S. 105 ff.

BARROW, G.M., 1972: Physikalische Chemie, Teil 3.- Heidelberg, Wien: Bohmann Verlag, 358 S.

BARTSCH, O., 1959: Untersuchungen zur Zonenbildung von Silikasteinen.- Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H 1 - 30.

CORRENS, C.W., 1968: Einführung in die Mineralogie.- Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 98 S.

DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J., 1963: The rock forming minerals: Vol. 4 Framework Silicates. London: Longmans, Green and Co., Ltd.

DOERFFEL, K., 1965: Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen.- Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag J.F.Bergmann München, 98 S.

Emmermann, R., 1967: Die Differentiation des Albtalgranites (Südschwarzwald) dargestellt an den Leitelementen Zr, Ti, Fe, Ca, Sr, Ba, K, Rb und Si.- Dissertation, TH / Universität Karlsruhe.

FENNER, C.N., 1913: The stability relations of the silica minerals.- Amer. J. Sci. 36, 331-382.

FLÖRKE, O.W., 1957: Über die Röntgen-Mineralanalyse und die thermische Ausdehnung von Cristobalit und Tridymit und über die Zusammensetzung von Silikasteinen.-
Ber. Dt. Keram. Ges. 34, 343-353.

FLÖRKE, O.W., 1959: Über Kieselsäurekristalle in Gläsern.-
Glastechn. Ber. 32, 1-9.

FLÖRKE, O.W., 1961: Die Kristallarten des SiO_2 und ihr Umwandlungsverhalten.-
Ber. Dt. Keram. Ges. 38, 89-97.

FLÖRKE, O.W., 1967: Die Modifikationen von SiO_2: Eine Zusammenfassung.-
Fortschr. Miner. 44, 2, 181-230.

FLÖRKE, O.W. & LANGER, K., 1972: Hydrothermal Recrystallization and Transformation of Tridymite.-
Contr. Mineral. and Petrol.36, 221-230.

FOULON, L., 1968, zitiert in VERWORNER & BERNDT, 1978, S.71.

FREUND, H., 1965: Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Band IV.Teil 3.- Mikroskopie der Silikate.-
Frankfurt am Main: Umschau Verlag, 107-119.

FRERICH, R. & HINZ, W., 1954, zitiert in HARDERS & KIENOW, 1960, S.241.

GOLDSCHMITT, V., 1954: Geochemistry.-
Oxford: Clarendon Press.

Handbook of chemistry and physics.- Editor: WEAST, R.C.
B-83: Physical constants of inorganic compounds,
Cleveland, Ohio: CRC Press, 1975/1976.

HARDERS, F. & KIENOW, S., 1960: Feuerfestkunde.-
Berlin/Göttingen/heidelberg: Springer Verlag, 981 S.

HILL, V.G. & ROY, R. 1958: Silica structures studies IV.
On tridymites.-
Trans. Brit. Ceram. Soc.57, 496-510.

HOLST, Jr.N.B., 1978: The use of thermodynamic excess
function in the Nernst distribution law.-
Amer. Mineral.63, 83-86.

KAISER, H. & SPECKER, H., 1956: Bewertung und Vergleich von
Analysenverfahren.-
Z. analyt. Chem. 149, 46.

KONOPICKY, C., PATZAK, I. & ROUTSCHKA, G., 1961a: Verhalten
von Silikasteinen in Glaswannenöfen für Natronkalkglas.-
Glastechn. Ber.34, 1-15.

KONOPICKY, C., PATZAK, I. & WOHLLEBEN, K., 1961b, zitiert
in FREUND, 1965, S.110.

KONOPICKY, C. & STEINHOFF, E., 1968: Silikasteine für
Glasschmelzanlagen.-
Fachausschußber. Dt. Glastechn. Ges.66, 761-784.

MASON, B., 1972: Lunar Tridymite and cristobalite.-
Amer. Mineral. 57, 1530-1535.

PATZAK, I. & KONOPICKY, C., 1962: Studien an Tridymiten.-
Ber. Dt. Keram. Ges. 39, 168-179, Sonderdruck.

RIGBY, G.R., WHITE, R.P., BOOTH, H. & GREEN, A.T., 1946, zitiert in FREUND, 1965, S.110

ROY, D.M. & ROY, R., 1964: Tridymite-Cristobalite Relations and Stable Solid Solutions.-
Amer. Mineral. 49, 952-962.

SCHNEIDER, H., WOHLLEBEN, K. & MAJDIC, A., 1980: Incorporation of impurities in tridymites from a used silica brick.-
Miner. Mag. 43, 879-883.

SUENAGA, Y., TABUCHI, H. & UEMURA, H., 1980: On silica brick for glass tank crown.-
Shinagawa Techn. Report 24, 1-16.

SUZUKI, T. & ARAHORI, T., 1981: Effect of Al_2O_3 on transformation of tridymite to cristobalite in silica refractories.-
Yogyo-Koykai-Shi 89, 637-642.

VERWORNER O. & BERNDT, K., 1978: Feuerfeste Baustoffe für Glasschmelzanlagen.-
Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 317 S.

WECHT, P., 1961, zitiert in FREUND, 1965, S.110

Lebenslauf

24.10.1952		geboren in Kirchen/Sieg als Tochter der Eheleute Dr.med. Leonhard Seifert und Gerda Seifert geb. Thomsen
Ostern	1959	Eintritt in die Grundschule in Ludwigshafen/Rhein
Ostern	1963	Eintritt in das Geschwister-Scholl-Gymnasium in Ludwigshafen/Rhein
Ostern	1964	Umschulung nach Mannheim in das Kurpfalzgymnasium
Juni	1972	Abitur am Kurpfalzgymnasium
Oktober	1972	Aufnahme des Studiums an der Universität Fridericiana (TH) in Karlsruhe
Mai	1975	Diplomvorprüfung in Mineralogie
November	1978	Diplomhauptprüfung in Mineralogie
Februar	1979	wissenschaftlicher Mitarbeiter an einem Forschungsprojekt der DFG
Oktober	1979	in Karlsruhe
September	1979	Heirat mit dem Diplom-Geologen Wolfgang Kraus
Februar	1980	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungsinstitut der Feuerfest-
Januar	1982	Industrie in Bonn

Seit Beendigung des zeitlich befristeten Arbeitsverhältnisses mit dem Forschungsinstitut beschäftigte ich mich mit der Fertigstellung meiner Dissertation.